

**Biomimetische Disauerstoff Addukte
von Kupfer(I)-Komplexen:**

**UV/VIS-Spektroskopische Tieftemperatur Stopped-
Flow Kinetik und multivariate Datenanalyse**

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Benedikt Galliker

aus Hägendorf (SO) und Zürich

Basel, 2004

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

auf Antrag von

Herren Prof. Dr. A. D. Zuberbühler

Herren Prof. Dr. Th. A. Kaden

Basel, den 6. Juli 2004

Prof. Dr. Marcel Tanner
(Dekan)

Die Neugier steht immer an
erster Stelle eines Problems, das
gelöst werden will.

Galileo Galilei

Für meine Eltern für Ihre
liebevolle Unterstützung

Dem Bedürftigen zu
GEBEN,
heisst nicht
SCHENKEN,
sondern
SÄEN.

baskisches Sprichwort

Für Nadine

Durch Liebe werden
alle Dinger leichter,
die der Verstand
als gar zu schwer gedacht.

aus China

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung.....	1-1
1.1	Allgemeine Einführung	1-1
1.2	Sauerstoffaktive Kupferproteine	1-2
1.3	Modellverbindungen für Kupferproteine	1-5
1.4	Bindungsarten von Sauerstoff an Kupferzentren	1-6
1.5	Abriss über Modellkomplexe für Kupferproteine.....	1-9
1.5.1	Der trans- μ -1,2-Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex $[\{(TMPA)Cu^{II}\}_2O_2]^{2+}$	1-9
1.5.2	Der side-on μ - η^2 : η^2 Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex $\{Cu[HB(3,5-iPr_2pz)_3]\}_2(O_2)$	1-10
1.5.3	Der side-on η^2 -Superoxo-Dikupfer(II)-Komplex $\{Cu[HB(3-tBu-5-iPrpz)_3]\}(O_2)$	1-13
1.5.4	Der bis- μ -oxo-Dikupfer(III)-Komplex $[(L^{Bn^3}Cu)_2(\mu-O)_2](ClO_4)_2$	1-14
1.5.5	Zerfallsreaktionen von oxygenierten Triazacyclononan-Kupferkomplexen ...	1-15
1.5.6	Kernisomerisierung bei oxygenierten $[L^{iPr^3}Cu(CH_3CN)]^+$ -Komplexen	1-16
1.5.7	Aromatische Hydroxylierung bei side-on μ - η^2 : η^2 verbrückten Peroxo-Komplexen $[Cu_2(R-XYL-H)(O_2)]^{2+}$	1-18
1.5.8	Die unterschiedlichen Sauerstoff-Addukte der $[Cu_2(Nn)]^{2+}$ Komplexe	1-20
1.5.9	β -Diketiminat Komplex mit Eigenschaften eines Superoxo- und Peroxo-Komplexes.....	1-22
1.5.10	Studien in der Arbeitsgruppe von Siegfried Schindler	1-24
1.5.11	Trinukleare und tetranukleare Kupferkomplexe mit peralkylierten Diaminen	1-24
1.6	Tiefemperatur-Stopped-Flow-Kinetik mit UV/VIS-Detektion	1-29
1.7	Stopped-flow-Software und Chemometrie	1-31
1.8	Projekte dieser Dissertation	1-33
1.9	Literaturverzeichnis	1-39

2.	Experimenteller Teil	2-1
2.1	Messgeräte und experimenteller Aufbau.....	2-1
2.1.1	Geräte für Multiwavelength-Messungen	2-1
2.1.2	Geräte für Singlewavelength-Messungen	2-4
2.2	Reagenzien	2-6
2.2.1	Lösungsmittel und deren Aufbereitung.....	2-6
2.2.2	Kupfer(I)-Komplexe, Liganden und Kupfersalze.....	2-7
2.2.3	Gase.....	2-7
2.3	Herstellung der Sauerstofflösungen und Sauerstofflöslichkeit	2-8
2.4	Herstellung der Kupfer(I)-Komplexlösungen.....	2-9
2.5	Herstellung der Messlösungen für die TMPA- und Me ₆ tren-Systeme	2-10
2.6	Lösungsmitteldichte als Funktion der Temperatur	2-11
2.7	Rahmenbedingungen und Messmethoden	2-12
2.7.1	Die Multiwavelength-Messmethode	2-13
2.7.2	Die Singlewavelength-Messmethode.....	2-15
2.8	Oxygenierungsreaktionen von Kupfer(I)-Komplexen.....	2-17
2.9	Literaturverzeichnis	2-21
3.	Theoretischer Teil	3-1
3.1	Einführung.....	3-1
3.2	Mathematische und physikochemische Grundlagen	3-2
3.2.1	Berechnung der Modellfunktion	3-2
3.2.1.1	Spektrophotometrische Daten.....	3-2
3.2.1.2	Die Konzentrationsmatrix.....	3-4
3.2.2	Nichtlineare Parameteranpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.....	3-10
3.2.3	Faktoranalyse	3-11

3.2.3.1	Eigenwertzerlegung der Messdaten.....	3-12
3.2.3.2	Evolving Factor Analysis.....	3-16
3.2.3.3	Berechnungen im Eigenvektorraum.....	3-18
3.2.3.4	Einbau fixer Spektren.....	3-19
3.2.3.5	Erweiterung der Eigenvektorbasis.....	3-19
3.2.4	Berechnung von Anfangskonzentrationen aus den ersten Spektren	3-20
3.2.5	Bestimmung von kinetischen und thermodynamischen Parametern	3-23
3.3	Literaturverzeichnis	3-28

4.	Resultate und Diskussion	4-1
4.1	Einleitung	4-1
4.2	Oxygenierung von $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{UN})](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{N5}')](\text{ClO}_4)_2$ in CH_2Cl_2	4-3
4.2.1	Vermessene und ähnliche Systeme im Überblick	4-3
4.2.2	Extinktionskoeffizienten und Reaktionsmechanismus im UN-System	4-6
4.2.3	Extinktionskoeffizienten und Reaktionsmechanismus im N5'-System	4-16
4.2.4	Originalspektren und berechnete Spektren im UN-System.....	4-22
4.2.5	Originalspektren und berechnete Spektren im N5'-System.....	4-26
4.2.6	Die Zerfallsreaktionen der Peroxo-Komplexe von UN und N5'	4-30
4.2.7	Eyring- und Van't Hoff-Plots der beiden Systeme UN und N5'	4-35
4.2.7.1	Darstellungen und Auswertungsergebnisse für das UN-System.....	4-36
4.2.7.2	Darstellungen und Auswertungsergebnisse für das N5'-System	4-40
4.2.8	Schlussfolgerungen und Diskussion zu den Systemen UN und N5'	4-45
4.2.8.1	Einleitende Zusammenfassung	4-45
4.2.8.2	Spektraler Hinweis auf die Butterfly-Geometrie des $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Kerns im Peroxo-Komplex von N5'	4-46
4.2.8.3	Die kinetischen und thermodynamische Parameter der Systeme UN und N5' im Vergleich	4-47

4.3	Einflüsse auf die Oxygenierungsreaktionen im TMPA- und Me ₆ tren-System....	4-60
4.3.1	Überblick über die Oxygenierungsreaktionen der Cu(I)-Komplexe [LCu(RCN)] ⁺	4-61
4.3.2	Neue Messungen und Erkenntnisse zu den Oxygenierungsreaktionen des Cu(I)-TMPA-Komplexes und zum Zerfall des Peroxo-Kupfer(II)-TMPA-Komplexes.....	4-65
4.3.2.1	Einfluss eines Überschusses an TMPA auf die Bildung des Superoxo-Komplexes [(TMPA)CuO ₂] ⁺	4-66
4.3.2.2	Einfluss eines Überschusses an TMPA auf den Zerfall des Superoxo-Komplexes [(TMPA)CuO ₂] ⁺	4-68
4.3.2.3	Einfluss eines Überschusses an TMPA auf die Bildung des Peroxo-Kupfer(II)-TMPA-Komplexes.....	4-69
4.3.2.4	Einfluss eines Überschusses an TMPA auf den Zerfall des Peroxo-Komplexes [(TMPA) ₂ Cu ₂ O ₂] ²⁺	4-70
4.3.2.5	Einfluss eines unterschiedlich grossen Überschusses an Disauerstoff auf den Zerfall des Peroxo-Komplexes [(TMPA) ₂ Cu ₂ O ₂] ²⁺	4-73
4.3.2.6	Einfluss eines unterschiedlich grossen Überschusses an Cu(I)-TMPA-Komplex auf die Bildung des Peroxo-Komplexes [(TMPA) ₂ Cu ₂ O ₂] ²⁺	4-77
4.3.2.7	Einfluss eines unterschiedlich grossen Überschusses an Cu(I)-TMPA-Komplex auf den Zerfall des Peroxo-Komplexes [(TMPA) ₂ Cu ₂ O ₂] ²⁺	4-78
4.3.2.8	Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse des TMPA-Systems	4-79
4.3.3	Neue Messungen und Erkenntnisse zu den Oxygenierungsreaktionen des Cu(I)-Me ₆ tren-Komplexes und dem Zerfall des Peroxo-Komplexes [(Me ₆ tren) ₂ Cu ₂ O ₂] ²⁺	4-81
4.3.3.1	Einfluss eines Überschusses an Me ₆ tren auf die Bildung und den Zerfall des Peroxo-Komplexes [(Me ₆ tren) ₂ Cu ₂ O ₂] ²⁺	4-81
4.3.3.2	Einfluss eines unterschiedlich grossen Überschusses an Cu(I)-Me ₆ tren-Komplex auf die Bildung des Peroxo-Komplexes [(Me ₆ tren) ₂ Cu ₂ O ₂] ²⁺	4-83
4.3.3.3	Einfluss eines unterschiedlich grossen Überschusses an Cu(I)-Me ₆ tren-Komplex auf den Zerfall des Peroxo-Komplexes [(Me ₆ tren) ₂ Cu ₂ O ₂] ²⁺	4-83

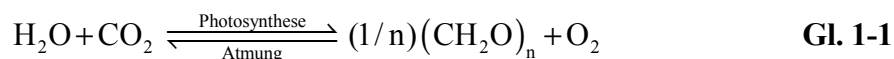
4.3.4	Erkenntnis über den Zerfall der Peroxo-Komplexe der Liganden TMPA und Me ₆ tren	4-85
4.4	Die Oxygenierung der Cu(I)-Komplexe von L ^{N4} OH in THF und L ^{N3} OH in CH ₂ Cl ₂	4-86
4.4.1	Die Oxygenierung von [(L ^{N4} OH)Cu ^I]BArF'	4-87
4.4.1.1	Untersuchung und Präsentation der Erkenntnisse aus den Originaldaten	4-87
4.4.1.2	Der Tieftemperaturbereich ($T = -105$ bis -35°C):	4-95
4.4.1.2.1	Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_1	4-97
4.4.1.3	Weiterführende Berechnungen für den Tieftemperaturbereich	4-102
4.4.1.3.1	Durchführung der Konzentrationsanpassung	4-103
4.4.1.3.2	Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2	4-104
4.4.1.4	Der Hochtemperaturbereich ($T = -25$ bis $+25^{\circ}\text{C}$) des L ^{N4} OH-Systems:	4-115
4.4.2	Die Oxygenierung von [(L ^{N3} OH)Cu ^I]ClO ₄	4-118
4.4.2.1	Der Tieftemperaturbereich ($T = -90$ bis -45°C)	4-118
4.4.2.2	Der Hochtemperaturbereich ($T = -38$ bis $+20^{\circ}\text{C}$)	4-128
4.4.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen	4-131
4.5	Literaturverzeichnis	4-142
5.	Zusammenfassung	5-1
6.	Anhang	6-1
6.1	Curriculum Vitae	6-1
6.2	Dank	6-3

1. Einleitung

1.1 Allgemeine Einführung

Sauerstoff ist nach Wasserstoff und Helium das dritthäufigste Element im uns bekannten Teil des Universums. Auf der Erde hat er in allen Bereichen eine überragende Bedeutung: Bezogen auf die gesamte Erde steht er nach Eisen an zweiter Stelle. Sein Anteil am Aufbau der Erdkruste - also von der Erdoberfläche bis in eine Tiefe von ca. 16 Kilometern - beträgt über 50 Gewichtsprozent. Sauerstoff ist in zahlreichen Mineralien und Gesteinstypen enthalten, aus denen ganze Gebirgsketten aufgebaut sind. Auch in der Hydrosphäre belegt er Platz eins (knapp 90 Gew.%)^[1]. In der Erdatmosphäre rangiert Sauerstoff mit 21% an zweiter Stelle, diese enthält überdies 78% Stickstoff, 0.003% Kohlendioxid und noch weitere Gase^[2].

Sauerstoff spielt auch im Stoffwechsel der meisten modernen Organismen eine entscheidende Rolle. Den Sauerstoff aus der Erdatmosphäre und jenen, welcher in den Chloroplasten der grünen Pflanzen fortlaufend durch Photosynthese produziert wird, nützen aerobe Lebensformen zur kontrolliert katalysierten Verbrennung (Atmung) von Nahrung aus. Die Atmung stellt dabei den Umkehrprozess der Photosynthese dar und lässt sich in folgender chemischer Gleichung erfassen:



Die Zellatmung bedingt eine kontinuierliche Sauerstoffzufuhr. In höheren Organismen diffundiert Sauerstoff selbst aber nicht schnell genug, um jede Zelle versorgen zu können. Eine grosse Bedeutung haben deshalb Eisen- und Kupferproteine wie z. B. Hämoglobin^[3-5] oder Hämocyanin^[6-15], welche die Fixierung, den Transport, die Speicherung und schlussendlich die schnelle Freisetzung von Sauerstoff übernehmen^[16-19].

Für eine Vielfalt von Enzym-katalysierten biosynthetischen Reaktionen organischer Substratmoleküle ist Disauerstoff der Sauerstofflieferant^[20].

Dieselbe lebenswichtige Eigenschaft von Sauerstoff als Oxidationsmittel im Atmungsprozess, hat negative Auswirkungen auf gewisse Zellbestandteile. Durch Metalloproteine gebildete reaktive Sauerstoff-Species (z.B. Superoxide, Wasserstoffperoxid, Hydroxylradikale, Peroxynitrite...) können in der Zelle enthaltene Proteine, Lipide, Lipoproteine und Nucleinsäuren oxidativ schädigen^[21]. Eng damit verbunden sind auch der Alterungsprozess und Krankheiten wie Lou Gehrig's, Parkinson oder Alzheimer^[22-25].

1.2 Sauerstoffaktive Kupferproteine

In der Natur sind verschiedene sauerstoffaktive Kupferproteine essentielle Bestandteile von aeroben Organismen. Nebst dem oben erwähnten Sauerstofftransport, dienen Kupferproteine auch der Sauerstoffaktivierung^[26], erleichtern es also dem molekularen Sauerstoff, Elektronen aufzunehmen um mit anderen Molekülen reagieren zu können. Auf Grund der unter den physiologischen Bedingungen leicht zugänglichen Oxidationsstufen Cu(I) und Cu(II) sind die Kupferproteine prädestiniert für Oxidations- und Reduktionsreaktionen^[27]. Unter diesem Hintergrund ist es nicht weiter erstaunlich, dass die sauerstoffaktiven Kupferproteine Gegenstand intensiver Forschungen sind und zahlreiche hervorragende Publikationen und Reviews^[3, 9, 20, 28-30], darunter auch jene aus den Arbeitsgruppen von Karlin und Zuberbühler^[27, 31, 32], existieren.

Kupferproteine werden, der Aufgabe ihrer im aktiven Zentrum (engl.: active site) vorkommenden Kupferionen entsprechend, klassifiziert nach (siehe Abb. 1-1) Sauerstoffträger (verantwortlich für reversible O₂-Bindung und Transport)^[9], Kupfer Monooxygenasen (Katalyse der Insertion eines Sauerstoffatoms in ein organisches Substrat) oder Kupfer Dioxygenasen (Katalyse der Insertion zweier Sauerstoffatome in ein organisches Substrat) und Kupfer Oxidasen (Umwandlung von O₂ zu 2H₂O bei den "Blauen" Multikupferoxidasen: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$, resp. von O₂ zu 2H₂O₂ bei den "Nicht-Blauen" Oxidasen: $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$)^[9]. "Blaue" Kupferoxidasen übernehmen auch den Elektronentransfer in photosynthetischen Organismen oder der Atmungskette bestimmter Bakterien^[19]. Von folgenden Proteinen aus Abb. 1-1 existieren Röntgenstrukturen: Hämocyanin^[10, 33], Peptidylglycin α -amidierende Monooxygenase (PAM)^[34, 35], Laccase^[36-38], Ascorbat Oxidase^[39, 40], Ceruloplasmin^[41-43], Catechol Oxidase^[44], Amin Oxidase^[45-48], Galaktose Oxidase^[49], Cytochrom c Oxidase (CcO; binukleares Häm-Kupfer aktives Zentrum)^[50-54] und Superoxid Dismutase (SOD)^[55-57].

Eisen ist ebenfalls ein sehr bedeutendes Element, welches in zahlreichen Proteinen vorkommt. Die bekanntesten dieser Eisenproteine sind die Sauerstoffträger Hämoglobin^[3, 58], welches vier Eisen-Porphyrinkomplexe (Häm) als aktives Zentrum besitzt und Myoglobin^[58].

Ein Projekt dieser Dissertation soll Aspekte der Funktionsweise von Cytochrom c Oxidase (CcO)^[59-61] beleuchten. CcO gehört zur Gruppe der Häm-Kupfer Oxidasen (siehe Abb. 1-1), ist das terminale Enzym in der Atmungskette^[59] und befindet sich in der inneren Membran von Mitochondrien und Bakterien^[62]. In Säugetieren besteht sie aus 13 Untereinheiten und wiegt ca. 200 kDa^[63].

Protein	Vorkommen	Biologische Funktion	Ref.
<i>Sauerstoffträger</i>			[9]
Hämocyanin	Mollusken und Arthropoden	O ₂ Transport	[6-15, 31, 33, 64]
<i>Kupfer Monooxygenasen</i>			[9, 29]
Tyrosinase	Pilze Säugetiere	Tyrosin Oxidation	[9, 11, 12, 14, 15, 64, 65]
Dopamin β-Monooxygenase (DβM)	Nebenniere, Gehirn	Dopamin → Norepinephrin	[29]
Peptidylglycin α-amidierende Monooxygenase (PAM)	Hypophyse, Herz	oxidative N-Dealkylierung	[29]
Methan Monooxygenase (MMO)	methanogene Bakterien	Methan → Methanol	[9]
Ammonium Monooxygenase (AMO)	nitrierende Bakterien	Ammoniak → Hydroxylamin	[66]
<i>Kupfer Dioxygenasen</i>			
Quercetinasen	Pilze	oxidative Spaltung von Quercetin	[67]
<i>Kupfer Oxidasen</i>			
<i>"Blaue" Multikupferoxidasen</i>			[9]
Laccase	Bäume, Pilze	Phenol- und Diaminoxidation	[68]
Ascorbat Oxidase	Pflanzen	Oxidation von L-Ascorbat	[40, 43]
Ceruloplasmin	Menschen, tierisches Serum	Fe(II) → Fe (III) und/oder Radikalfänger	[43]
<i>"Blaue" Kupferoxidasen</i>			[9]
Azurin	Bakterien	Elektronentransport	[20, 69, 70]
Plastocyanin	Pflanzen, Algen	Elektronentransport	[20, 69, 70]
<i>"Nicht Blaue" Oxidasen</i>			[29]
Amine Oxidase	fast alle Tiere	Elastin, Kollagenbildung und alkoholische oxidative Deaminierung	[29, 71]
Galaktose Oxidase	Pilze	Oxidation von Galaktose	[29, 49]
Glyoxal Oxidase	Pilze	Alkohol → Aldehyd	
Phenoxazinone Synthase	Streptomyceen	Aldehyd → Carboxylsäure Phenoxazinone Bildung und oxidative Kupplung	[9]
<i>Häm-Kupfer Oxidasen</i>			
	Allgegenwärtig, aerobe Organismen	Terminale Oxidase	
Cytochrom c Oxidase (CcO)	Mitochondrien, Eukaryoten	Protonenpumpe	[59-61]
Chinol Oxidase	Prokaryoten		
<i>Andere</i>			
Superoxid Dismutase (SOD)	Rote Blutkörperchen, Tiere	O ₂ ⁻ Dismutation (Entgiftung)	[72-74]

Abb. 1-1 Klassen, Vorkommen und Aufgabe von natürlichen Kupferproteinen^[12, 27]

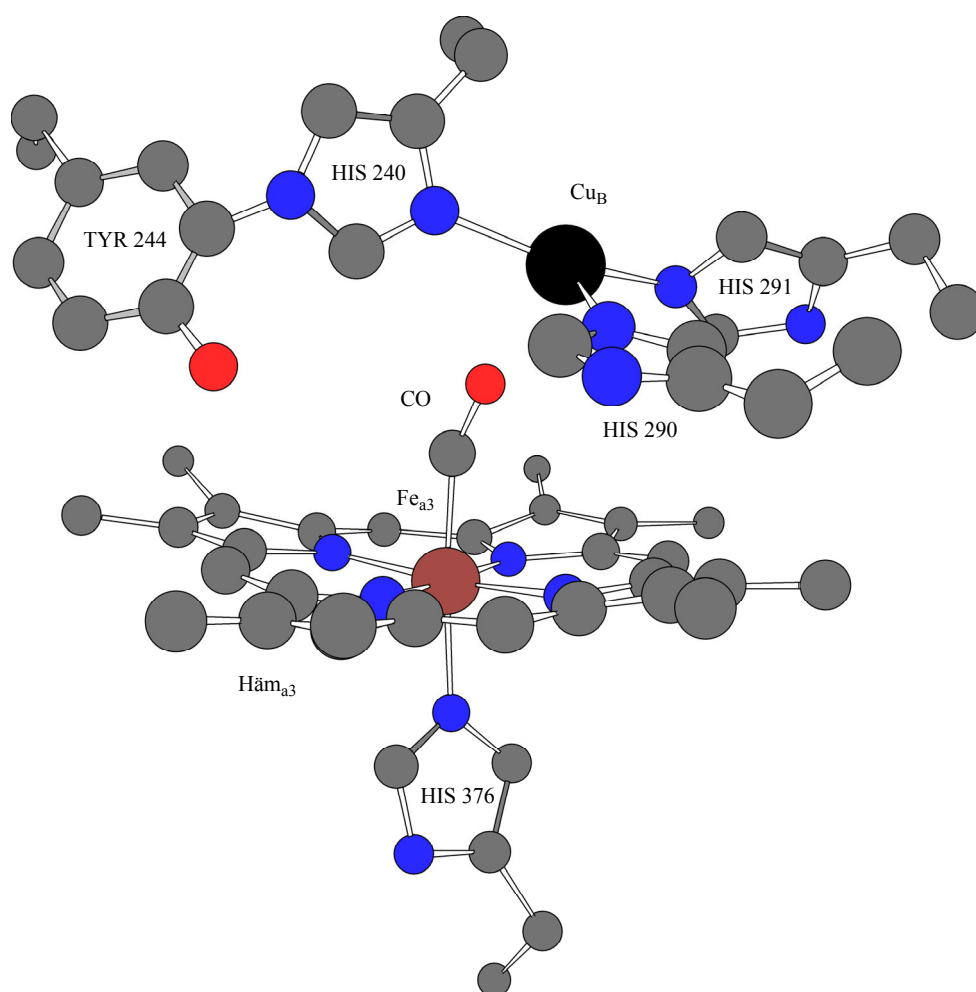


Abb. 1-2 Chem 3D Darstellung der Röntgenstruktur^[51] des CO gebundenen, vollständig reduzierten heterodinuklearen Häm_{a3}-Cu_B-Zentrums von Cytochrom c Oxidase aus Rinderherz. Man beachte die Bindung zwischen Tyrosin 244 und Histidin 240.

CcO katalysiert die Reduktion von Disauerstoff zu Wasser und enthält, wie zahlreiche Kristallstrukturanalysen^[50-54, 61] zeigen, vier redoxaktive Cofaktoren welche dabei involviert sind^[75]. Die Elektronen vom Cytochrom c werden durch ein dinukleares gemischt-valentes Cu(1.5)-Cu(1.5)-Zentrum (Cu_{A1} und Cu_{A2})^[54, 76, 77] von CcO eingefangen und an ein sechsfach koordiniertes low-Spin Fe(III)-Zentrum (Häm_a mit zwei Histidinen als axiale Liganden^[54]) weitergegeben. Von dort aus gelangen die Elektronen schlussendlich zum heterodinuklearen high-spin Fe(III)-Cu(II)-Zentrum (Häm_{a3}-Cu_B), wo die Reduktion von O₂ mit vier Protonen zu Wasser stattfindet ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$). Die dabei freigesetzte Energie wird zum Transport von vier weiteren Protonen, diesmal von der einen Seite der Zellmembran auf die

andere, benötigt. Durch dieses "Pumpen" entsteht über die Zellmembran hinweg ein Potentialgradient. Die dabei gespeicherte Energie kann z.B. zur Synthese von ATP verwendet werden^[60, 78].

Eine Besonderheit ist die kovalente Bindung zwischen dem C6-Atom von Tyrosin und dem Stickstoffatom des Imidazols von Histidin (TYR 244 und HIS 240 im Fall von CcO aus Rinderherz), welche schon bei zahlreichen Kristallstrukturen von CcO postuliert^[50, 51] und schlussendlich durch Buse et al. Protein-chemisch^[79] und durch Hellwig et. al. mittels redox Fourier Transform Infrarot Spektroskopie^[80] bestätigt werden konnte. Das mit Tyrosin gebundene Histidin ist einer der drei Liganden des Cu_B-Zentrums. Beide Aminosäuren könnten Teil der Elektronentransfer- und Protonenübertragungskette sein, welche die zur Reduktion von Sauerstoff am Häm_{a3}-Cu_B-Zentrum benötigten Elektronen und Protonen liefern^[51, 53] oder auch nur eine strukturerhaltende Funktion besitzen. Strukturerhaltende Funktion kann bedeuten, dass das HIS durch die kovalente Bindung mit TYR daran gehindert wird ans Häm_{a3}-Zentrum zu binden^[81] oder dass das Cu_B-Zentrum, an welches HIS gebunden ist durch die kovalente HIS-TYR-Bindung die richtige Konformation und Distanz zum Häm_{a3} einnehmen kann^[82]. Das phenolische H-Atom von Tyrosin wäre dabei zur Protonierung des an Häm_{a3} zu reduzierenden Sauerstoffs prädestiniert^[51].

1.3 Modellverbindungen für Kupferproteine

Seit einigen Jahren synthetisiert man nun niedermolekulare Modellverbindungen von Kupferproteinen, welche dazu dienen sollen, Einsicht in die spektralen, strukturellen, magnetischen und chemischen Eigenschaften von natürlich vorkommenden Proteinen zu erhalten. Aufgrund dieser Aufgaben werden diese synthetisierten Verbindungen als biomimetische Modellverbindungen bezeichnet. Die Daten von Modellstudien^[4, 14, 27, 31, 83] dienen als Grundlage für Hypothesen zu biologischen Strukturen und deren reaktiven Zwischenprodukten und tragen dazu bei, bestimmte Reaktionsmechanismen in der Metalloproteinchemie zu verstehen oder geben zumindest einen Anhaltspunkt darüber, ob z.B. eine vorgeschlagene Enzymzwischenstufe Sinn macht oder nicht.

Mit den aus den Studien der Modellverbindungen gewonnenen Erkenntnissen, sollen schlussendlich praktisch anwendbare Kupfer(I)/O₂-Systeme für den Sauerstofftransport oder industriell relevante Katalysatoren für Oxidationen entwickelt werden können^[84].

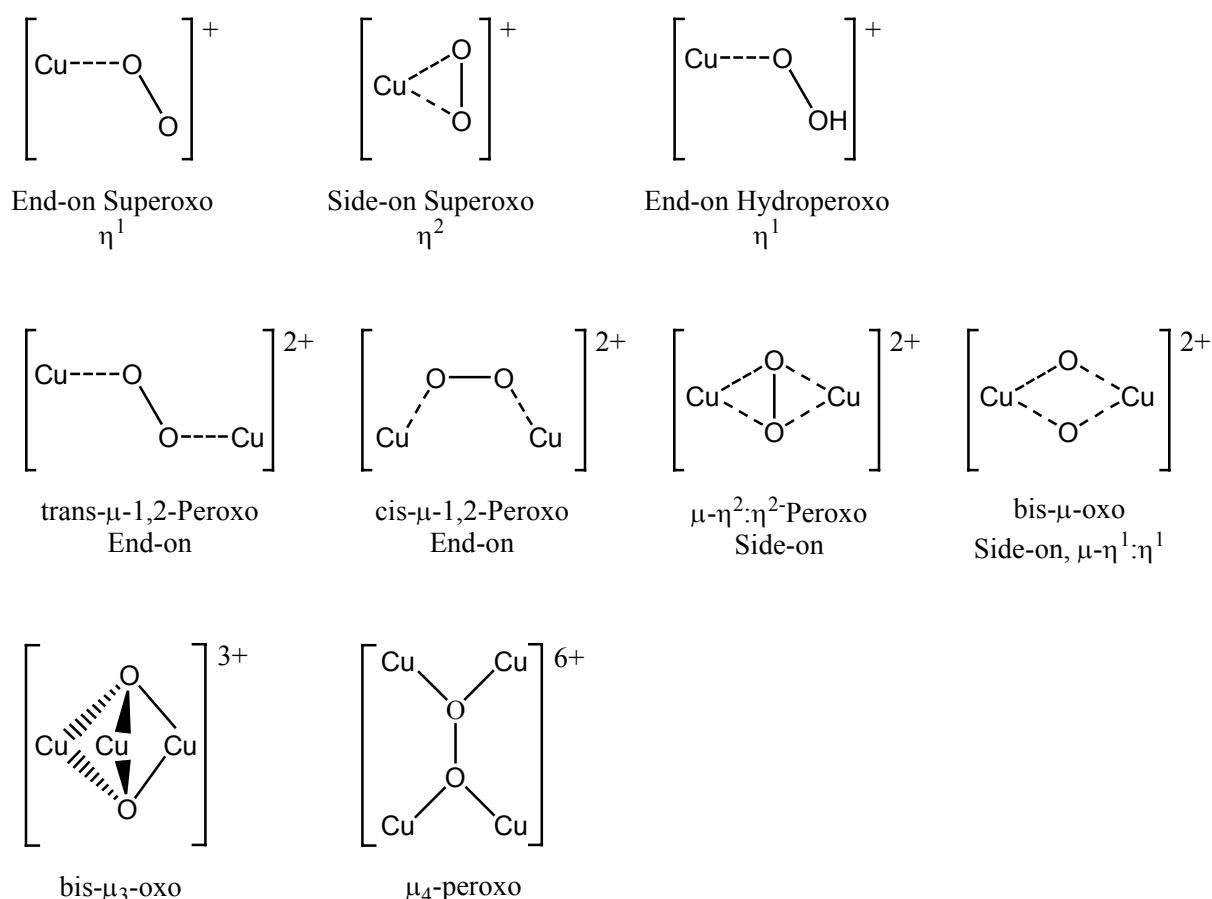


Abb. 1-3 Bindungsmuster von Disauerstoff an Kupferzentren^[9, 27, 28]

1.4 Bindungsarten von Sauerstoff an Kupferzentren

Detaillierte röntgenkristallographische Analysen natürlicher Kupferproteine zeigen, dass Kupferionen des aktiven Zentrums vielfach die gleiche Art und Menge an Liganden besitzen. Nichtsdestotrotz lässt sich eine grosse Diversivität bezüglich Nuklearität und Koordinationsgeometrie feststellen^[27]. Diese strukturellen Unterschiede zeichnen sich verantwortlich für die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen und Funktionen der Proteine. Wie in Abb. 1-3 ersichtlich ist, existieren in Modellverbindungen und in natürlich vorkommenden Kupferproteinen Mono-, Di-, Tri- und Tetranukleare Kupferkomplexe. Ausgehend von Kupfer(I)-Komplexen werden bei der Oxygenierung mit einer $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{O}_2 = 1:1$ Stöchiometrie Superoxo-Kupfer(II)-Komplexe $[\text{Cu}(\text{O}_2)]^+$ erhalten, welche häufig Vorstufen von Peroxo-Komplexen sind und sich in letztere durch Aufnahme eines weiteren Kupfer(I)-Komplexions umwandeln können. Auch eine $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{O}_2 = 2:1$ Stöchiometrie führt zu Peroxo-

Dikupfer(II)-Komplexen $[\text{Cu}_2(\text{O}_2)]^{2+}$. Daneben existieren auch noch bis- μ -oxo Di- oder Trikupferkerne in welchen die O-O-Bindung bei der Koordination gespalten wurde. Sie enthalten Kupfer(III)-Ionen und sind mit einer Stöchiometrie von $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{O}_2 = 2:1$ resp. $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{O}_2 = 3:1$ zugänglich. Je nach Art der Bindung des Disauerstoffs an die Kupferzentren spricht man von end-on oder side-on Koordinationen. Erstere findet man in Hämoglobin, letztere in Hämocyanin.

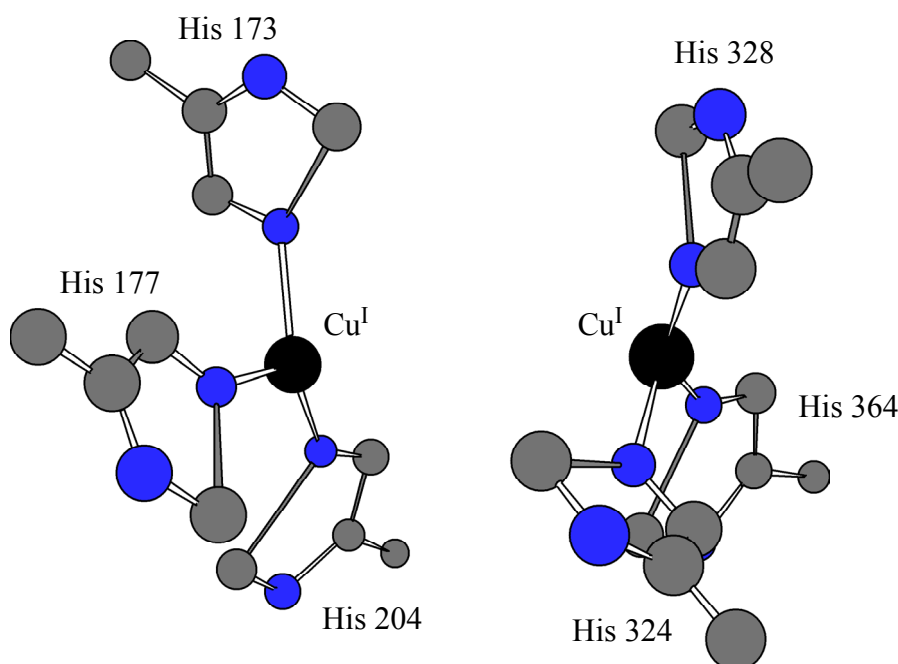


Abb. 1-4 Struktur des aktiven Zentrums von Limulus II Desoxy-Hämocyanin^[10]

Typische Liganden in den Kupferzentren der Metalloproteine sind das Stickstoffatom der Imidazolgruppe von Histidin (z.B. im Hämocyanin Abb. 1-4), der phenolische Sauerstoff von Tyrosin und das Schwefelatom der Thiolgruppe von Cystein. Liganden dieser Elemente finden auch in Modellverbindungen Verwendung^[27].

Hämocyanine (Hc) sind die O_2 Transportproteine einiger Muscheln und Arthropoden. Diese Hc sind bemerkenswert gross und bestehen aus mehreren hoch kooperativen funktionellen Einheiten mit Molmassen von ~ 55 kDa (Muscheln) resp. ~ 75 kDa (Arthropoden)^[9].

Abb. 1-4 zeigt das aktive Zentrum von Desoxy-Hämocyanin (Desoxy-Hc) aus dem Limulus II Protein (Krabbe), bestehend aus je drei Histidin-Imidazol Liganden, welche an die beiden Kupfer(I)-Ionen koordinieren. Letztere weisen laut Röntgenstrukturanalyse eine trigonal planare Koordinationsgeometrie auf und sind 4.6 \AA voneinander entfernt^[10].

Oxy-Hämocyanin (Oxy-Hc) wird durch Oxygenierung (oxidative Addition) von Desoxy-Hc erhalten. Resonanz Raman Studien belegen, dass der Disauerstoff in oxy-Hc als Peroxyd gebunden vorliegt (formal O_2^{2-} mit $\nu(\text{O}-\text{O}) \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ [85]). Das Oxy-Zentrum weist kein EPR Signal auf und ist diamagnetisch, was auf eine starke magnetische Kupplung zwischen den zwei Kupfer(II)-Zentren hindeutet.

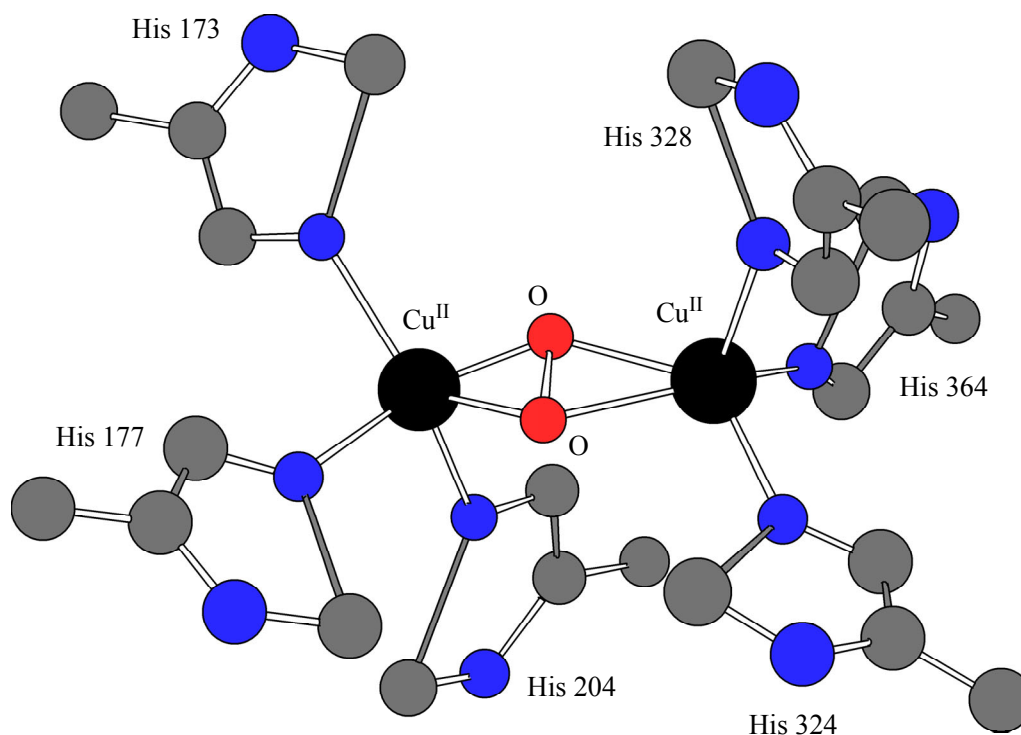


Abb. 1-5 Struktur des aktiven Zentrums von Limulus II Oxy-Hämocyanin^[6, 33]

Die Röntgenstrukturanalyse von Limulus II Oxy-Hämocyanin hat ergeben, dass es sich dabei um einen side-on verbrückten $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex (siehe Abb. 1-5) mit $\text{Cu}\dots\text{Cu} = 3.6 \text{ \AA}$ und $\text{O}-\text{O} = 1.4 \text{ \AA}$ handelt^[6, 33].

Während Desoxy-Hc farblos ist - beide Kupfer(I)-Zentren haben eine Elektronenkonfiguration von $3d^{10}$ - erhält man durch Oxygenierung das intensiv blaue Oxy-Hc. Seine Farbe rührt vom $\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{Cu(II)}$ LMCT her und besitzt charakteristische Übergänge bei 345 nm ($\epsilon = 20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 570 nm ($\epsilon = 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[9, 85].

1.5 Abriss über Modellkomplexe für Kupferproteine

Im folgenden soll nun ein kleiner Überblick über die Errungenschaften in der Synthese und Charakterisierung von Modellkomplexen gegeben werden. Mit dem Ziel, einen Anhaltspunkt über deren Charakteristika (UV-Vis Banden, Raman Signale, Abstände...) vermitteln zu können, werden die verschiedenen Bindungsmuster von Disauerstoff an Kupferzentren (siehe Abb. 1-3) jeweils anhand eines Modellkomplexes genauer beleuchtet.

1.5.1 Der trans- μ -1,2-Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex $[\{(TMPA)Cu^{II}\}_2O_2]^{2+}$

1988 gelang Karlin und seiner Arbeitsgruppe die Synthese und erste Charakterisierung eines Kupfer-Disauerstoff-Addukts (siehe Abb. 1-6) überhaupt (Modellverbindung oder Protein), welche er mit einer Röntgenstrukturanalyse untermauern konnte^[86].

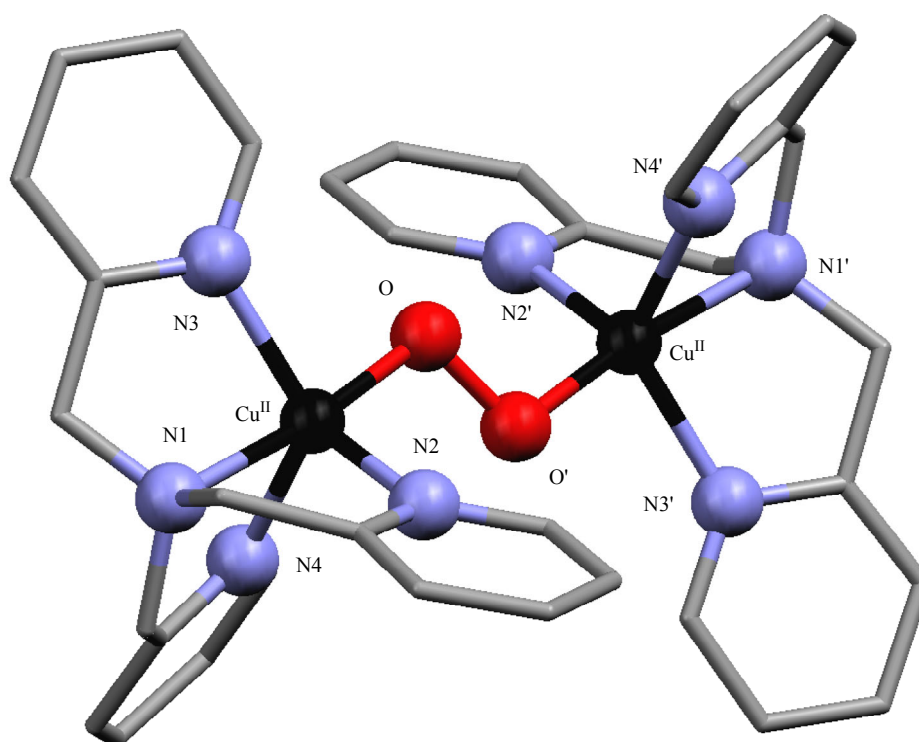


Abb. 1-6 Mercury Darstellung^a des Peroxo-Komplexes $[\{(TMPA)Cu^{II}\}_2O_2]^{2+}$ ^[86]

^a Das für nichtkommerzielle Zwecke frei erhältliche^[87] Programm "Mercury" (Version 1.1.2) des Cambridge Crystallographic Data Centre, Union Road 12, Cambridge CB2 1EZ, UK dient zur Visualisierung und Erkundung von Kristallstrukturen. Bei den mit "Mercury" erstellten Abbildungen (alle aus Kristallstrukturdaten) wurden, aus Gründen der Übersichtlichkeit, die H-Atome weggelassen und zudem nur die Atome des Kernes als Kugeln dargestellt.

Beim diesem Addukt handelte es sich um den trans- μ -1,2-Peroxo-Komplex $[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2^{2+}$ (mit PF_6^- oder ClO_4^- als Gegenionen), welcher durch die reversible Oxygenierung von $[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{RCN})]^+$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{TMPA} = \text{Tris}(2\text{-pyridylmethyl})\text{amin}$) erhalten wurde.

In Propionitril ist der Peroxo-Komplex bei -80°C stabil. Im UV-Vis Spektrum lassen sich Banden (Peroxo-zu-Cu(II) LMCT) bei 440 nm ($\epsilon = 2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ein Absorptionsmaximum bei 525 nm ($\epsilon = 11500$), eine Schulter bei ~ 600 nm ($\epsilon = 7600$) sowie eine d-d Bande bei 1035 nm ($\epsilon = 160 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) erkennen^[27, 88]. Die Röntgenstrukturanalyse ergab folgende Abstände für die trans- μ -1,2-Cu₂O₂²⁺-Einheit: Cu...Cu = 4.359 Å, O-O = 1.432 Å und Cu-O = 1.852 Å. Die Resonanz Raman Analyse liefert: $\nu(\text{O-O}) = 832 \text{ cm}^{-1}$ ^[89]. Die Koordinationsgeometrie von Kupfer lässt sich am besten als verzerrt trigonal bipyramidal beschreiben. Das eine O-Atom des Peroxyds und das aliphatische N-Atom des Amins nehmen die axiale Position ein.

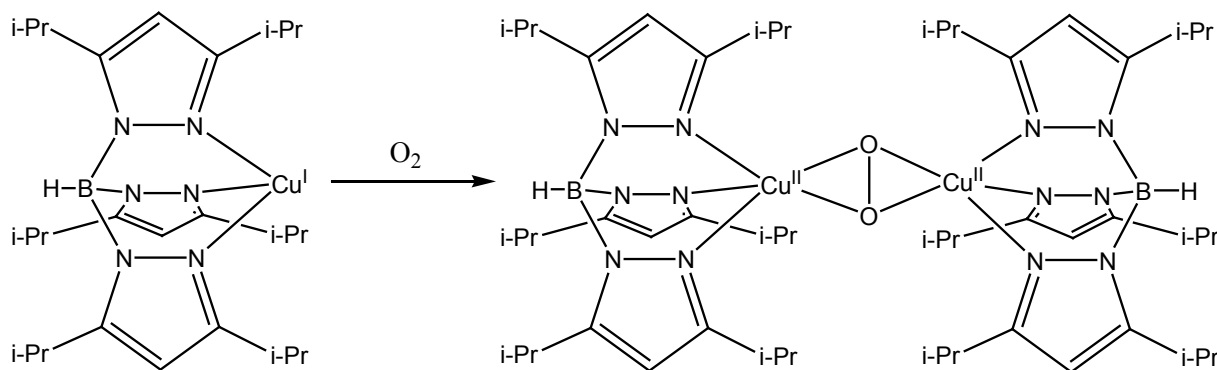
Über die Oxygenierungsreaktionen des vierfach koordinierenden TMPA und einer Reihe weiterer substituierter tripodaler Analoga, sowie verbrückt tripodaler Analoga, existieren umfassende kinetische und thermodynamische Studien^[90-95]. Die Oxygenierung von $[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{RCN})]^+$, mit der reversiblen Bildung des 2:1 Peroxo-Addukts $[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2^{2+}$, ist eine intermolekulare zweistufige Reaktion, welche über ein reversibel gebildetes 1:1 Superoxo-Addukt $[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2]^+$ des Typs end-on η^1 ($T = -80^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$, $\epsilon = 4000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[92] verläuft.

Humphreys konnte kürzlich auch zeigen, dass Kupferkomplexe von TMPA und seine verbrückten Analoga die Fähigkeit besitzen DNA-Stränge zu spalten^[96, 97].

1.5.2 Der side-on μ - η^2 : η^2 Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex $\{\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3]\}_2(\text{O}_2)$

1988 gelang Kitajima et al. mit $\{\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3]\}_2(\text{O}_2)$ ($\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3 = \text{Hydrido-tris}(3,5\text{-}iso\text{-propyl})\text{pyrazolylborat}$) die Synthese und später auch die Charakterisierung einer weiteren Cu₂O₂-Species. $\{\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3]\}_2(\text{O}_2)$ ist u.a. durch Oxygenierung von $\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3]$ darstellbar (siehe Schema 1-1) und in festem Zustand bei Raumtemperatur sowie in Lösung bei -20°C stabil. Die spektralen Eigenschaften unterschieden sich dabei deutlich von jenen von Karlins trans- μ -1,2-Peroxo-TMPA-Komplex, weswegen ein anderes Bindungsmuster des Sauerstoffs an die beiden Kupferionen von $\{\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3]\}_2(\text{O}_2)$ postuliert wurde^[98, 99]. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass es sich dabei um einen side-on μ - η^2 : η^2 verbrückten Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex handelt (siehe Abb. 1-7). Er besitzt eine für

Peroxo-Komplexe typische Bindungslänge von O-O = 1.412(12) Å, einen Abstand Cu...Cu = 3.560(3) Å und an beiden Kupfer(II)-Zentren eine verzerrt quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie^[15, 99].



Schema 1-1 Darstellung des side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplexes $\{\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-iPr}_2\text{pz})_3]\}_2(\text{O}_2)$

Die herausragendste Eigenschaft der Modellverbindung $\{\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-iPr}_2\text{pz})_3]\}_2(\text{O}_2)$ ist aber seine spektroskopische, magnetische und strukturelle Ähnlichkeit zum natürlich vorkommenden Kupferprotein Oxy-Hc (siehe Tabelle 1-1). Auf Grund dieser Tatsachen wurde angenommen, dass auch in Oxy-Hc (siehe Abb. 1-5) ein side-on verbrückter $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex auftritt, was später dann tatsächlich durch eine röntgenkristallographische Analyse bestätigt werden konnte^[6, 33].

Die anomal tiefe Frequenz der O-O Streckschwingung von 741 cm^{-1} resp. 750 cm^{-1} ist ein Indiz dafür, dass sowohl in der Modellverbindung, als auch im natürlich vorkommenden Oxy-Hc, die O-O Bindung geschwächt ist. Dies könnte darauf hindeuten, dass bei der Spaltung der Disauerstoffbindung, in enzymatischen oder anderen katalytischen Oxidationen, die side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Koordination eine Rolle spielt (siehe auch Kapitel 1.5.6)^[28].

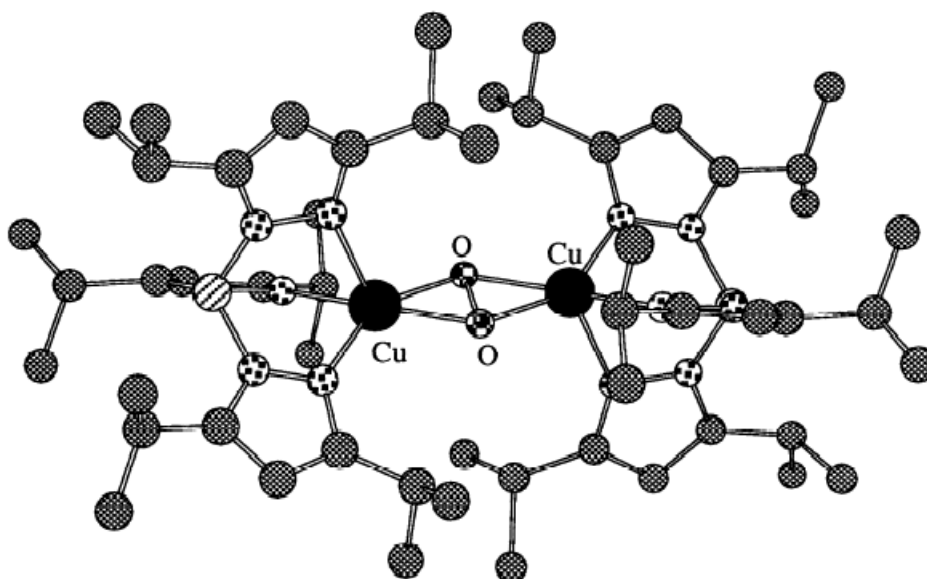


Abb. 1-7 Chem 3D Darstellung von $\{\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3]\}_2(\text{O}_2)$, einem side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex (entnommen aus [84])

	$\{\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3]\}_2(\text{O}_2)$ Quelle: [15, 98-100]	Oxy-Hämocyanin Quelle: [6, 9, 33, 85]
O-O Bindungslänge (Å)	1.412(12)	1.4
Cu...Cu Abstand (Å)	3.560(3)	3.6
$\lambda_{\text{max}} = 349 \text{ nm (M}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$	21000	-
$\lambda_{\text{max}} = 551 \text{ nm (M}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$	790	-
$\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm (M}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$	-	20000
$\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm (M}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$	-	1000
$\nu(\text{O-O}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	741	750
Magnetische Eigenschaft	diamagnetisch	diamagnetisch

Tabelle 1-1 Vergleich der spektroskopischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften von $\{\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3]\}_2(\text{O}_2)$ mit jenen von Oxy-Hämocyanin

1.5.3 Der side-on η^2 -Superoxo-Dikupfer(II)-Komplex $\{\text{Cu}[\text{HB}(3\text{-}t\text{Bu-5-}i\text{Prpz})_3]\}(\text{O}_2)$

In der Literatur ist bisher mit $\{\text{Cu}[\text{HB}(3\text{-}t\text{Bu-5-}i\text{Prpz})_3]\}(\text{O}_2)$ nur ein einziger genügend stabiler Superoxo-Komplex beschrieben worden, von dem eine Röntgenstruktur existiert^[101]. Er stammt ebenfalls aus der Arbeitsgruppe von Kitajima und datiert auf das Jahr 1994. Als Ligand wurde $\text{HB}(3\text{-}t\text{Bu-5-}i\text{Prpz})_3$ verwendet, dessen *tert*-Butylgruppen deutlich sperriger und damit sterisch anspruchsvoller sind, als die *iso*-Propylgruppen von $\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3$. Als Konsequenz davon liefert die Oxygenierung von $\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3]$ den oben beschriebenen binuklearen side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Kupfer(II)-Komplex (siehe Abb. 1-7), wohingegen jene von $\text{Cu}(\text{DMF})[\text{HB}(3\text{-}t\text{bu-5-}i\text{Prpz})_3]$ (DMF = Dimethylformamid) auf der Stufe des mononuklearen Superoxo-Kupfer(II)-Komplexes (siehe Abb. 1-8) stehen bleibt. Da gemäss Kristallstrukturanalyse beide Sauerstoffatome der O_2^- Einheit an das Kupfer(II)-Zentrum koordinieren, handelt es sich dabei um einen side-on gebundenen η^2 -Superoxo-Komplex, ($\nu(\text{O-O}) = 1111\text{ cm}^{-1}$; $\text{O-O} = 1.22(3)\text{ \AA}$; $\lambda_{\text{max}} = 352\text{ nm}$ ($2330\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), 510 nm ($230\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), 660 nm (Schulter); diamagnetisch; verzerrt quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie von Cu(II)).

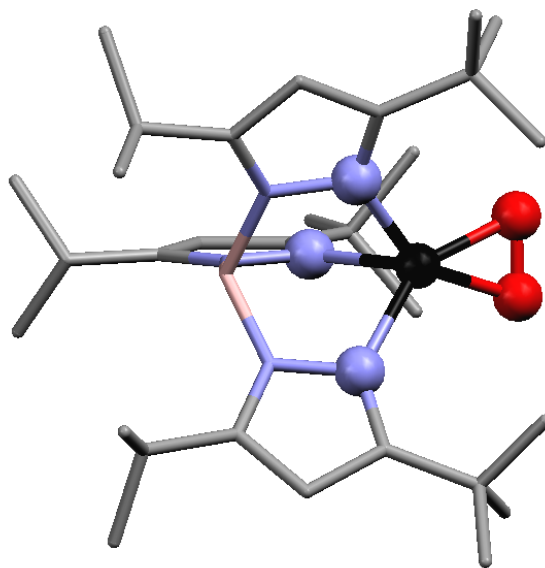


Abb. 1-8 Mercury Darstellung des η^2 -Superoxo-Komplexes $\{\text{Cu}[\text{HB}(3\text{-}t\text{Bu-5-}i\text{Prpz})_3]\}(\text{O}_2)$

Ebenfalls 1994 glaubten Harata et al. den ersten η^1 -Superoxo-Kupfer(II)-Komplex synthetisiert und charakterisiert zu haben, welchen sie mit $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{O}_2)]\text{ClO}_4$ (tpa = tris-[(6-(Pivaloylamido)-2-pyridyl)methyl]amin) bezeichneten^[102]. 1996 stellte aber die Arbeitsgruppe von Tolman, nach Aufnahme eines besseren Röntgenstrukturdatensatzes fest, dass es sich dabei aber um einen Hydroxokomplex der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{tpa})(\text{OH})]\text{ClO}_4$ handelte^[103].

1.5.4 Der bis- μ -oxo-Dikupfer(III)-Komplex $[(L^{Bn3}Cu)_2(\mu-O)_2](ClO_4)_2$

Der dinuklearen bis- μ -oxo-Kupferkomplex $[(L^{Bn3}Cu)_2(\mu-O)_2](ClO_4)_2$ (L^{Bn3} = 1,4,7-Tribenzyl-1,4,7-triazacyclononan) ist durch die Oxygenierung von $[L^{Bn3}Cu(CH_3CN)]ClO_4$ in CH_2Cl_2 ($-80^\circ C$) zugänglich und konnte u.a. auch röntgenkristallographisch charakterisiert werden^[104-107]. Tieftemperatur Manometrie ($-75^\circ C$) zeigt wie erwartet, dass eine Stöchiometrie von $Cu^I/O_2 = 2:1$ zu dem bis- μ -oxo-Kupferkomplex führt^[106]. In Abwesenheit einer Kristallstruktur, liefert die spektroskopische EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) Methode wertvolle Informationen über Art und Entfernung (vom Metallzentrum) von Atomen, welche das Metallzentrum umgeben^[108]. Die beiden $Cu(III)$ Ionen des $[Cu^{III}_2(\mu-O^2-)_2]^{2+}$ -Kerns (auf Grund ihres Aussehens auch "Diamond core" Struktur genannt) besitzen eine verzerrt quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie (siehe Abb. 1-9) mit den Abständen $Cu...Cu = 2.794(2) \text{ \AA}$, $Cu-O = 1.81 \text{ \AA}$ (Mittelwert) und $O...O = 2.287(5) \text{ \AA}$. Diese Abstände sind im Einklang mit jenen anderer $M_2(\mu-O)_2$ -Kerne ($M = Fe, Mn$)^[109-111].

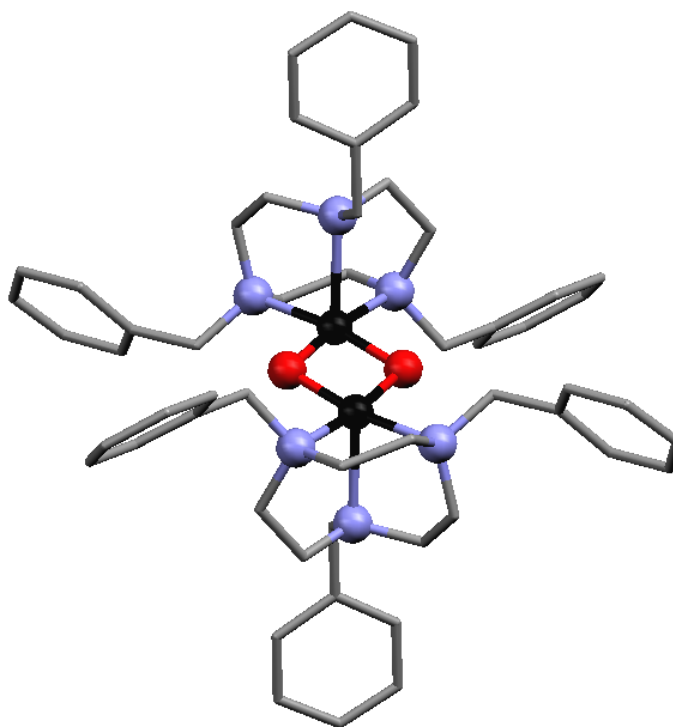


Abb. 1-9 Mercury Darstellung des bis- μ -oxo-Kupferkomplexes $[(L^{Bn3}Cu)_2(\mu-O)_2](ClO_4)_2$

Im Vergleich zu den beiden Bindungsarten welche bei Peroxokomplexen möglich sind (siehe oben), ist im bis- μ -oxo-Kupferkomplex der $Cu...Cu$ Abstand bedeutend kleiner und jener von $O...O$ grösser.

Das UV-VIS Spektrum von $[(L^{Bn3}Cu)_2(\mu-O)_2](ClO_4)_2$ zeigt zwei intensive Banden bei $\lambda_{max} = 318 \text{ nm}$ ($12000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 430 nm ($14000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und das Resonanz Raman Spektrum ein Fermi Doublet bei $602\text{-}608 \text{ cm}^{-1}$. Die UV-VIS Banden sind auf Oxo-Metall Charge Transfer Übergänge und das $^{18}O_2$ empfindliche Raman Signal auf eine symmetrische Streckschwingung (A_{1g}) des $[Cu_2(\mu-O)_2]^{2+}$ -Kerns zurückzuführen^[105, 108].

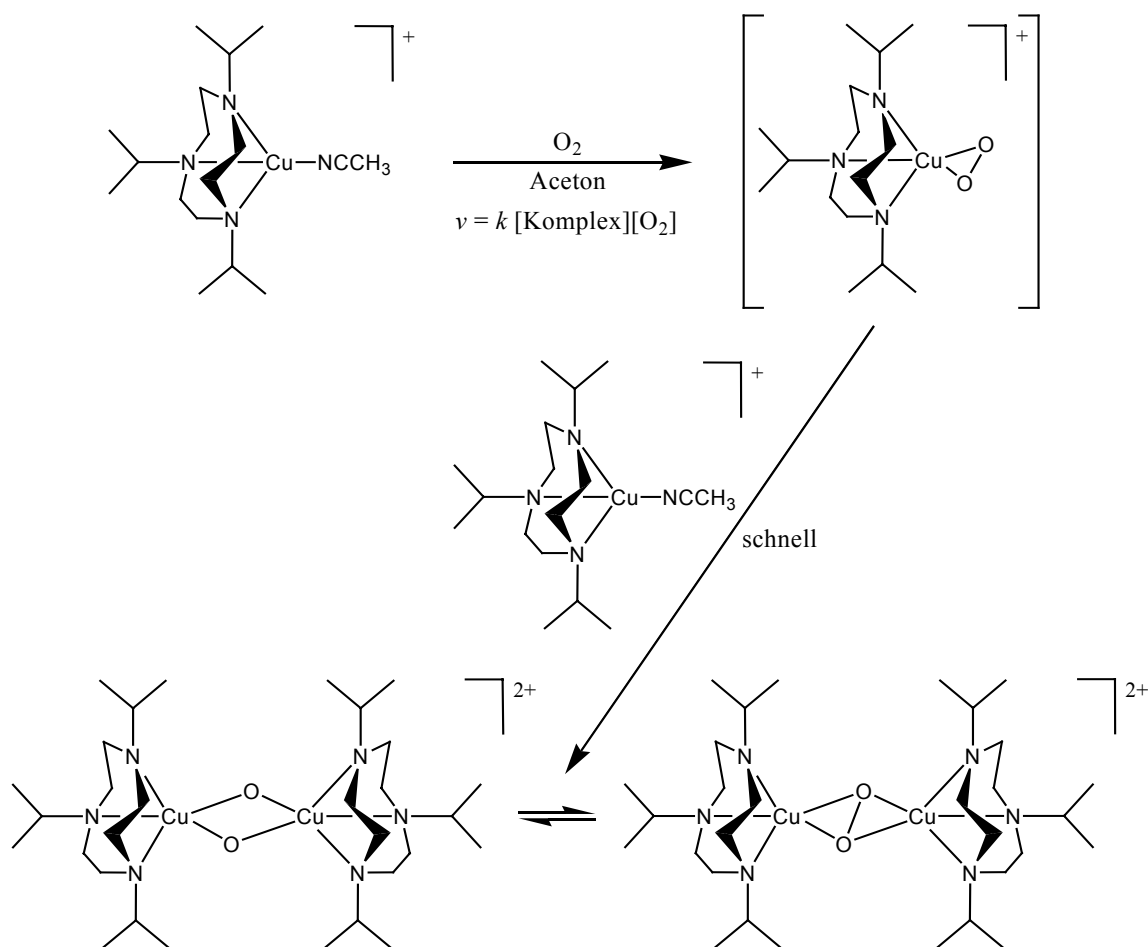
1.5.5 Zerfallsreaktionen von oxygenierten Triazacyclononan-Kupferkomplexen

Von zahlreichen trisubstituierten 1,4,7-Triazacyclononanen und substituierten dinuklear verbrückten Triazacyclononanen, konnte sowohl die Bildung der Sauerstoff-Kupferkomplexe (zumeist bis- μ -oxo-Komplexe) als auch deren Zerfall erfolgreich kinetisch charakterisiert werden^[91, 104-106, 112-115]. Beim Erwärmen zerfallen $[(LCu)_2(\mu-O)_2](ClO_4)_2$ ($L = 1,4,7$ -Tribenzyl-, 1,4,7-Triisopropyl-, und 1,4-Diisopropyl-7-benzyl-1,4,7-triazacyclononan durch macrocyclische N-Dealkylierung zu den entsprechenden bis-(μ -Hydroxo)-Dikupfer(II)-Komplexen. Nach Entfernung des Kupfers aus der Lösung mit den Zersetzungsprodukten, liessen sich N-dealkylierte Liganden sowie Aldehyde oder Ketone finden, deren Sauerstoffatome nachweislich (^{18}O -isotopen Markierungsexperimente) vom bis- μ -oxo-Dikupferkern abstammten^[115].

Kinetische Experimente (einschliesslich Studium von Isotopeneffekten) zeigen, dass der Zerfall im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine C-H Bindungsspaltung durch den intakten $[Cu_2(\mu-O)_2]^{2+}$ -Kern beinhaltet, einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich bis- μ -oxo-Dikupferkomplex-Konzentration gehorcht und intramolekular verläuft^[115]. Damit ist die N-Dealkylierung in diesen substituierten 1,4,7-Triazacyclononanen verwandt mit jener in einer Vielzahl von natürlichen Metalloenzymen (z.B. Cytochrom P450, Dopamin β -Monooxygenase und Peptidylglycin α -amidierende Monooxygenase)^[115, 116].

1.5.6 Kernisomerisierung bei oxygenierten $[L^{iPr_3}Cu(CH_3CN)]^+$ -Komplexen

1996 schrieben Que, Zuberbühler, Tolman und ihre Mitarbeiter, in ihrem gemeinsamen Artikel in Science^[105], dass die Oxygenierung des Komplexes 1,4,7-Triisopropyl-1,4,7-triazacyclononan $[L^{iPr_3}Cu(CH_3CN)]X$ ($X = PF_6^-$ oder ClO_4^-) in Aceton bei $-80^\circ C$, zu zwei verschiedenen dinuklearen Kupferspecies führt, welche die Fähigkeit zur reversiblen Kernisomerisierung besitzen.



Schema 1-2 Reaktionspfad der Oxygenierung von 1,4,7-Triisopropyl-1,4,7-triazacyclononan in Aceton

Die Oxygenierungsprodukte sind der Peroxo-Komplex $[(L^{iPr_3}Cu)_2(\mu-\eta^2:\eta^2-O_2)](X)_2$ sowie der bis-μ-oxo-Komplex $[(L^{iPr_3}Cu)_2(\mu-O)_2](X)_2$, welche miteinander im Gleichgewicht stehen und in den Verhältnissen $\sim 4:1$ gebildet werden (siehe Schema 1-2)^[104, 105, 113].

Studien haben gezeigt, dass neben der N-Donor Ligandstruktur (sterische Effekte) auch das Lösungsmittel, die Art des Gegenions und die Temperatur bestimmen, welche Kerntopologie favorisiert wird^[104, 112].

Mit Hilfe der Raman- und UV-Vis Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass in CH_2Cl_2 die $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-Form}$ ^[105, 107, 112] vorliegt $([(\text{L}^{\text{iPr3}}\text{Cu})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2; \lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$ ($22500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ ($1300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{O-O}) = 722 \text{ cm}^{-1}$), in konzentrierten THF-Lösungen ($>1 \text{ mmol l}^{-1}$) jedoch die bis- $\mu\text{-oxo-Form}$ ^[105, 112] $([(\text{L}^{\text{iPr3}}\text{Cu})_2(\mu\text{-O})_2](\text{ClO}_4)_2; (\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ nm}$ ($11000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda_{\text{max}} = 448 \text{ nm}$ ($13000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), Resonanz-Raman-Signal bei 600 cm^{-1}). Die Interkonversion zwischen Peroxo- und bis- $\mu\text{-oxo-Komplex}$ und die damit verbundene O-O-Bindungsspaltung resp. Bindungsbildung, ist biologisch von sehr grosser Bedeutung und könnte u.a. bei der Oxidation von Phenolen durch Tyrosinase und auch bei der O_2 -Produktion im Photosystem II eine entscheidende Rolle spielen^[105, 108, 110, 117].

Die Reaktion von $[\text{L}^{\text{iPr3}}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]\text{SbF}_6$ mit einem Überschuss von O_2 in Aceton konnte im Bereich zwischen -83 und -50°C UV-Vis spektroskopisch verfolgt und ausgewertet werden. Sie liefert eine Mischung aus $\sim 4:1$ Peroxo/bis- $\mu\text{-oxo-Komplex}$, ist erster Ordnung bezüglich der Startkonzentration des Cu(I)-Komplexes und besitzt das Geschwindigkeitsgesetz gesamthaft zweiter Ordnung: $\nu = k \cdot [\text{Cu(I)Komplex}] \cdot [\text{O}_2]$. Die Aktivierungsparameter^b sind jenen der Superoxo-Bildung in $[\text{Cu}(\text{BQPA})]\text{X}$ ($\text{BQPA}^{[118]} = \text{bis}(2\text{-Quinolylmethyl})(2\text{-pyridylmethyl})\text{amin}$, $\text{X} = \text{PF}_6^-$ oder ClO_4^-) sehr ähnlich. Zusammen mit dem experimentellen Geschwindigkeitsgesetz und dem Fehlen eines spektroskopisch sichtbaren Zwischenproduktes deutet dies darauf hin, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein mononuklearer Superoxo-Komplex gebildet wird (1:1 Addukt, steady state Species; siehe Schema 1-2)^[91, 105]. Möglicherweise handelt es sich dabei um einen $\eta^2\text{-Superoxo-Komplex}$ (ähnlich jenem aus Abb. 1-8). Dieser nimmt in einer raschen Folgereaktion einen weiteren mononuklearen Cu(I)-Startkomplex auf. Die dabei entstehenden Peroxo-Komplexe $([\text{L}^{\text{iPr3}}\text{Cu})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O})_2](\text{SbF}_6)_2$ und bis- $\mu\text{-oxo-Komplexe}$ $([\text{L}^{\text{iPr3}}\text{Cu})_2(\mu\text{-O})_2](\text{SbF}_6)_2$ stehen miteinander in einem raschen Gleichgewicht und besitzen bei allen Temperaturen dieselben Geschwindigkeitskonstanten. Dies erfordert zwingend, dass sowohl die Folgereaktion als auch die Gleichgewichtsreaktionen, schneller als die Superoxo-Komplexbildung sein müssen. Auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Zerfalls der beiden Isomere sind identisch ($k = 4.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ @ -40°C)^[105].

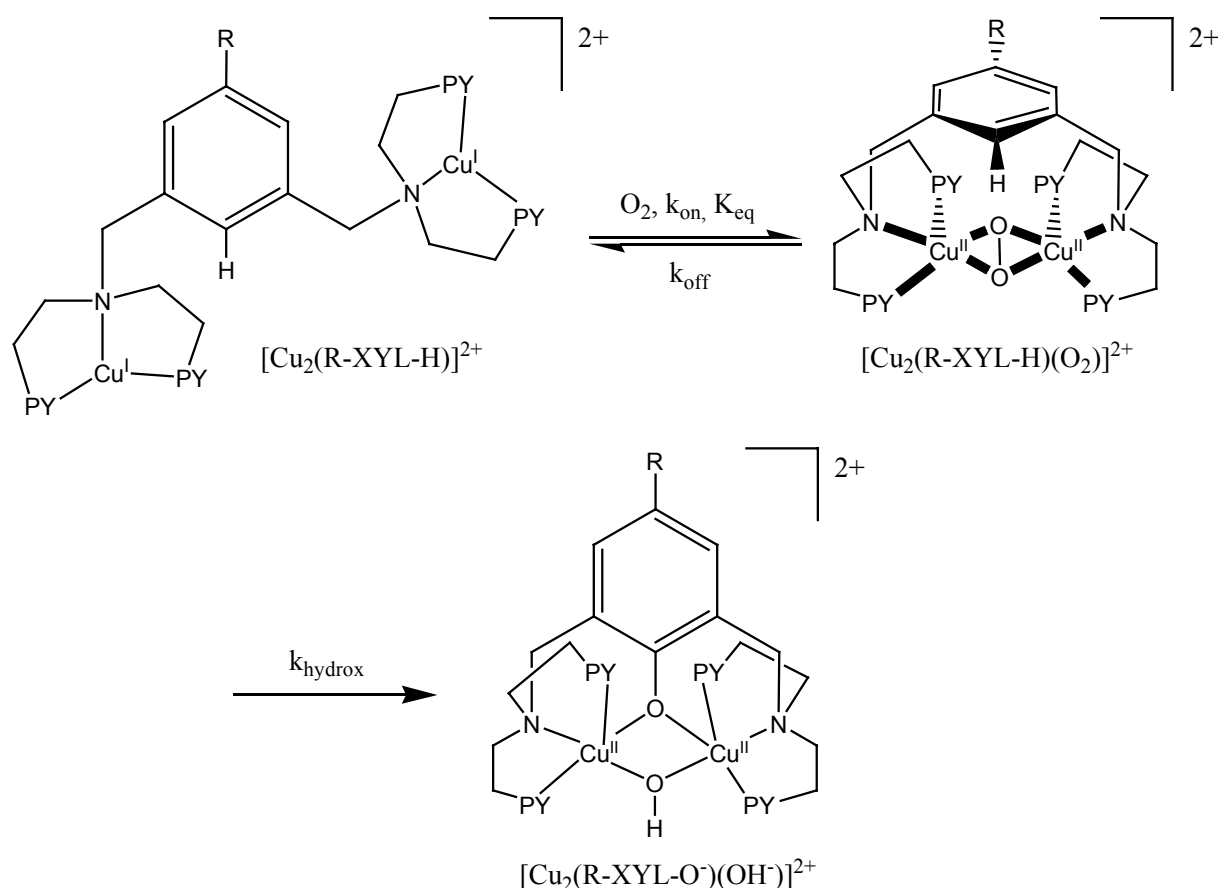
^b Aktivierungsparameter für die Superoxo-Komplexbildung resp. Peroxo-Komplexbildung^[90, 105]:

$[\text{Cu}(\text{BQPA})] : \Delta H^\ddagger = 30 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\ddagger = -53 \pm 8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$[\text{L}^{\text{iPr3}}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})] : \Delta H^\ddagger = 37.2 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\ddagger = -62 \pm 2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

1.5.7 Aromatische Hydroxylierung bei side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ verbrückten Peroxo-Komplexen $[\text{Cu}_2(\text{R-XYL-H})(\text{O}_2)]^{2+}$

Aus der Arbeitsgruppe von Karlin stammt eine Modellverbindung, welche unter milden Bedingungen, mit Hilfe von Disauerstoff, eine C-H Bindung zu oxidieren vermag. Es handelt sich dabei um die Modellverbindung einer Monooxygenase (z.B. Tyrosinase ^[9, 11, 12, 14, 20, 64, 65, 119]) mit der Fähigkeit zur aromatischen Hydroxylierung. Die dreizähligen Dikupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{R-XYL-H})]^{2+}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{MeO}, t\text{-Bu}, \text{F}, \text{CN}, \text{NO}_2$) ^[31, 120, 121] besitzen meta-substituierte Xylyl Liganden mit je zwei chelatbildenden bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin (PY2) Einheiten und einem 5-R Substituenten. Damit sind die $[\text{Cu}_2(\text{R-XYL-H})]^{2+}$ Verbindungen ähnlich zu Karlins dinuklearen $[\text{Cu}_2(\text{Nn})]^{2+}$ Verbindungen ($n = 3, 4$ oder 5), welche ebenfalls zwei bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin Liganden, aber an Stelle der Xylyl-Brücke eine $-(\text{CH}_2)_n$ -Alkyl-Kette besitzen ^[122, 123] (siehe Kapitel 1.5.8).



Schema 1-3 Oxygenierung von $[\text{Cu}_2(\text{R-XYL-H})]^{2+}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{MeO}, t\text{-Bu}, \text{F}, \text{CN}, \text{NO}_2$)

Die mit Tieftemperaturkinetik^[90, 91, 120, 121] in CH₂Cl₂ beobachtbare Oxygenierung von [Cu₂(R-XYL-H)]²⁺ ist reversibel (siehe Schema 1-3), Geschwindigkeitskonstanten: k_{on} und k_{off} und führt zu side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ verbrückten dinuklearen Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexen [Cu₂(R-XYL-H)(O₂)]²⁺ ^c. Deren Arylsystem wird in einer irreversiblen Folgereaktion (k_{hydrox}) spezifisch in 2-Position oxygeniert, wobei die phenoxo- und hydroxoverbrückten Dikupfer(II)-Komplexe [Cu₂(R-XYL-O⁻)(OH)]²⁺ gebildet werden.

Der erste Schritt der Oxygenierung (k_{on}) von [Cu₂(R-XYL-H)]²⁺ weist durchwegs sehr niedrige Aktivierungsenthalpien ($\Delta H^\ddagger < 10 \text{ kJ mol}^{-1}$) und dafür stark negative Aktivierungsentropien ($\Delta S^\ddagger = -140 \text{ bis } -167 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) auf^[90]. Beides deutet darauf hin, dass [Cu₂(R-XYL-H)(O₂)]²⁺ über ein Zwischenprodukt entsteht (experimentell nicht beobachtbar), welches mit [Cu₂(R-XYL-H)]²⁺ in einem schnellen vorgelagerten Gleichgewicht steht. Die Freisetzung von O₂ ist enthalpisch gehemmt (k_{off} mit $\Delta H^\ddagger = 59 \text{ bis } 83 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -8 \text{ bis } 110 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und besitzt einen Substituenteneffekt^[90]: Elektronendonoren in der 5-Position erhöhen die Cu-O Bindungsstärke in [Cu₂(R-XYL-H)(O₂)]²⁺ und erschweren damit die Sauerstoffabspaltung. Der Substituenteneffekt lässt sich möglicherweise auf die unmittelbare Nachbarschaft der elektrophilen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2^{2-}$ -Gruppe zum π -System von Xylyl oder die Beteiligung mehrerer Schritte (via oben beschriebenes Zwischenprodukt) und damit verbundene konformative Änderungen während der Oxygenierung zurückführen. Eine starke Bindung von O₂ erfolgt vor allem bei tiefen Temperaturen und ist enthalpisch bedingt ($\Delta H^\circ = -52 \text{ bis } -74 \text{ kJ mol}^{-1}$), wohingegen Raumtemperaturstabilität der Peroxo-Komplexe [Cu₂(R-XYL-H)(O₂)]²⁺ auf Grund der ungünstig stark negativen Entropien ($\Delta S^\circ = -156 \text{ bis } -250 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ausgeschlossen werden kann^[90, 91, 120].

Auch die Hydroxylierungsreaktion (k_{hydrox}) unterliegt einem Substituenteneffekt. Substituenten R, welche als Elektronendonoren fungieren können, beschleunigen diese^[90]. Ein Isotopeneffekt^[90, 121] (H-XYL-D vs. H-XYL-H) kann nicht beobachtet werden. Dies lässt darauf schliessen, dass der Mechanismus der Hydroxylierung jenem einer elektrophilen aromatischen Substitution^[124], mit Angriff eines Elektrophils ($\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2^{2-}$ -Gruppe) am Aromatensystem (m-Xylyl-R Ligand) im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, gefolgt von einem raschen C-H Bindungsbruch, gleichkommt. Die irreversible Zerfallsreaktion setzt sich aus einem

^c UV-Vis Spektrum^[31] z.B. für R = NO₂: $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm } (20'000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ und $435 \text{ nm } (5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
oder für R = F: $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm } (10'000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ und $435 \text{ nm } (3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

thermischen sowie einem photochemischen (temperaturunabhängigen) Anteil zusammen, wobei letzterer bei Temperaturen tiefer als -50°C dominiert^[120].

1.5.8 Die unterschiedlichen Sauerstoff-Addukte der $[\text{Cu}_2(\text{Nn})]^{2+}$ Komplexe

Auch Karlins dinukleare $[\text{Cu}_2(\text{Nn})]^{2+}$ Verbindungen ($n = 3, 4$ oder 5)^[122, 123], mit einer flexiblen Alkyl-Kette $-(\text{CH}_2)_n-$ als Brücke, sind in der Lage, Sauerstoff reversibel zu binden. Eine ausführliche Raman- und UV-VIS-Studie von Solomon und Karlin zeigt auf, dass bei der Oxygenierung von $[\text{Cu}_2(\text{Nn})]^{2+}$ vorwiegend side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Dikupferkomplexe erhalten werden^[125]. Zudem ist der $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Kern in diesen Verbindungen nicht planar, sondern schmetterlingsförmig gefaltet. Die Zunahme der Streckschwingungsfrequenz von N5 zu N3 (von $\nu(\text{O-O}) = 740\text{ cm}^{-1}$ auf 765 cm^{-1}) beweist, dass die O-O Bindung umso stärker wird, je kürzer die Alkyl-Kette der Brücke und desto mehr gefaltet der $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Kern ist^[125]. In den UV-VIS Spektren hat der mehr oder weniger stark gefaltete Kern zudem Auswirkungen auf die Bandenlagen und zugehörigen Intensitäten. Die CT-Bande der side-on Peroxo-Komplexe bei $\lambda_{\text{max}} = 360\text{ nm}$ verliert an Intensität bei Verkürzung der Alkyl-Kette und damit einhergehender stärkerer Faltung des Kerns (N5, $\epsilon = 21400\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$; N4, $\epsilon = 16000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$; N3, $\epsilon = 15000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Im Bereich von 423 bis 490 nm treten zusätzliche Banden auf. Es lässt sich dabei eine Intensitätszunahme der Bande mit zunehmender Faltung des Kerns erkennen: N5 (423 nm, $\epsilon = 3600\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), N4 (458 nm, $\epsilon = 4500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und N3 (490 nm, $\epsilon = 5300\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)^[125].

Kinetische Studien^[8, 126-128] der Oxygenierung von $[\text{Cu}_2(\text{Nn})]^{2+}$ zeigen, dass ein side-on Peroxo-Dikupferkomplex $[\text{Cu}_2(\text{Nn})(\text{O}_2)]^{2+}$ gebildet wird. Kinetische und thermodynamische Parameter konnten in zwei Temperaturdomänen bestimmt werden (Tieftemperaturdomäne: 213 bis 233K; Hochtemperaturdomäne: 253 bis 283K). In Analogie zu $[\text{Cu}_2(\text{R-XYL-H})]^{2+}$ verläuft die Bildung des Peroxo-Komplexes über eine steady state Species^d, welche nicht in grossen Mengen ausgebildet wird und deswegen spektroskopisch nicht nachweisbar ist. Es handelt sich dabei vermutlich um einen end-on gebundenen η^1 -Superoxo-Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}\dots\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O}_2^-$ welcher in der Hochtemperaturdomäne in einem rasch links liegenden Gleichgewicht mit $[\text{Cu}_2(\text{Nn})]^{2+}$ steht. Die Peroxo-Dikupferkomplexe $[\text{Cu}_2(\text{Nn})(\text{O}_2)]^{2+}$ von N3 bis N5, weisen praktisch identische Reaktionsenthalpien ($\Delta H^{\circ} = -84$ bis -81 kJ mol^{-1}) und abnehmende

^d Niedrige oder sogar negative Aktivierungsenthalpien bei der Produktbildung deutet auf ein rasches vorgelagertes Gleichgewicht hin.

Reaktionsentropien ($\Delta S^\circ = -297$ bis $-238 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) auf. Damit einhergehend ist ein Anstieg der Gleichgewichtskonstante ($K_1 = 1.5 \times 10^4$ auf $3.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ von N3 bis N5 für 223K), welcher auch darauf zurückzuführen ist, dass der $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Kern in $[\text{Cu}_2(\text{N5})(\text{O}_2)]^{2+}$ von allen Nn die beste, sehr günstige und praktisch planare Konformation einnimmt (siehe Resonanz Raman Daten weiter oben im Text)^[125, 127]. Im praktisch planaren Kern von $[\text{Cu}_2(\text{N5})(\text{O}_2)]^{2+}$ sind auch die Ähnlichkeit von Reaktionsentropie und -enthalpie zum dinuklear unverbrückten side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Dikupferkomplex $[\{(\text{MePY2})\text{Cu}\}_2(\text{O}_2)]^{2+}$ (Kern nicht gefaltet, da aus zwei Monomeren bestehend, $\Delta H^\circ = -89 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -240 \pm 9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)^[129] begründet.

Dass ein flexibler Brückenligand mit einer planarer Konformation günstig ist, zeigt auch ein Vergleich der Gleichgewichtskonstanten von N5 mit dem strukturell verwandten dinuklear verbrückten side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Dikupferkomplex $[\text{Cu}_2(\text{H-XYL-H})(\text{O}_2)]^{2+}$ (weniger bewegliche und sterisch anspruchsvollere Xylyl-Brücke, $K = 1.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$)^[120, 121, 130].

Die Oxygenierung von $[(\text{MePY2})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BarF}$ ($\text{MePY2} = \text{N-Methyl-N,N-bis}[2\text{-(2-pyridyl)ethyl}]\text{amine}$, $\text{BarF} = \text{B}[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4^-$) liefert nebst dem side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex $[\{(\text{MePY2})\text{Cu}\}_2(\text{O}_2)]^{2+}$ ^[131] auch noch in 1-10% Ausbeute den bis- μ -oxo-Dikupfer(III)-Komplex $[\{(\text{MePY2})\text{Cu}\}_2(\text{O})_2]^{2+}$ ^[129].

Bei der Oxygenierung von $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{N4})](\text{PF}_6)_2$ in CH_2Cl_2 werden, ausgehend von einer steady state Species, in einer Parallelreaktion ein kinetisch bevorzugter end-on trans- μ -1,2-Peroxo-Komplex^e sowie ein thermodynamisch stabiler side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{N4})(\text{O}_2)]^{2+}$ ^f gebildet (siehe Schema 1-4)^[128]. Die damit verbundenen unterschiedlichen Geometrien der Kupferzentren und die thermodynamisch angetriebene Umwandlung (Interconversion) könnten auch bei der Oxygenierung von desoxy-Hc zu oxy-Hc eine wesentliche Rolle spielen^[33, 90].

In welcher Form die Eduktspecies $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{N4})](\text{PF}_6)_2$ in Lösung vorliegt, ist nicht genau bekannt. Bei der Oxygenierung von $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{N4})(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ in CH_2Cl_2 und der Bildung des side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Dikupferkomplexes $[\text{Cu}_2(\text{N4})(\text{O}_2)]^{2+}$ kann weder eine Superoxo-

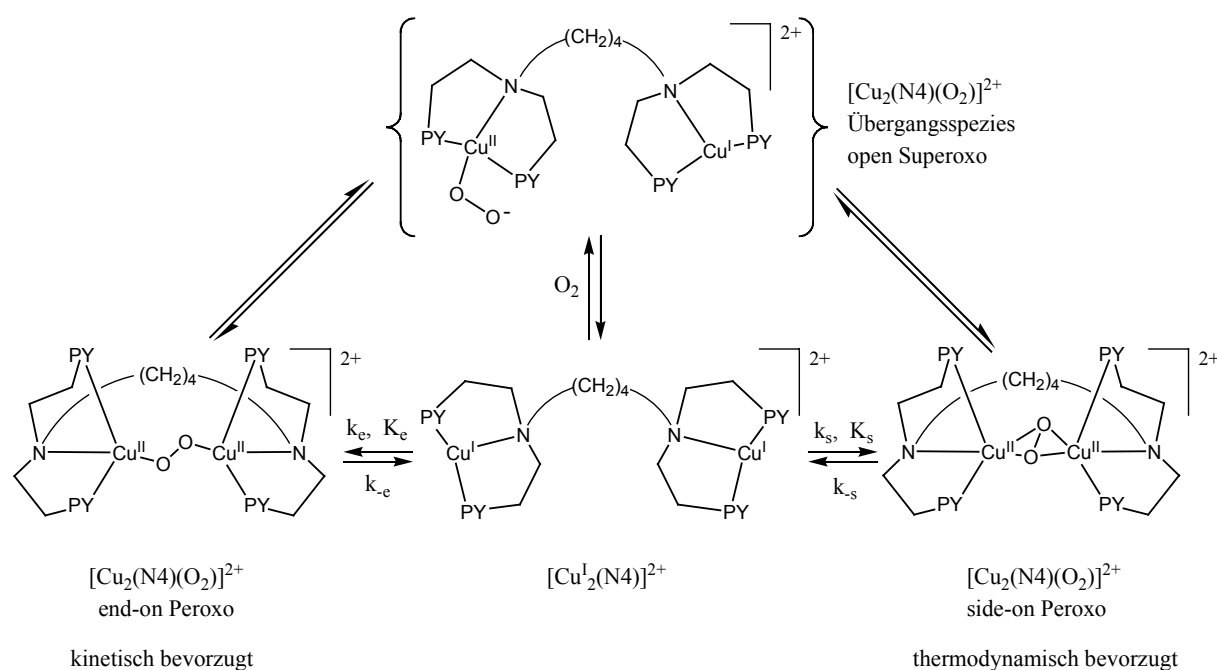
^e end-on Peroxo^[128]:

$\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$, $k_e(183\text{K}) = (1.1 \pm 0.1) \times 10^4$ und $k_e(223\text{K}) = (1.4 \pm 0.6) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$;
 $\Delta H^\ddagger = 0 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -162 \pm 18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $K_e(183\text{K}) = (4.5 \pm 0.4) \times 10^2$
 und $K_e(223\text{K}) = 18 \pm 8 \text{ M}^{-1}$; $\Delta H^\circ = -28 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\circ = -101 \pm 19 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

^f side-on Peroxo^[127, 128, 132]:

$\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ ($\epsilon = 16000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); $k_s(183\text{K}) = (8.5 \pm 0.2(4)) \times 10^3$ und $k_s(223\text{K}) = (8 \pm 2) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 18 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -70 \pm 9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $K_s(183\text{K}) = (7 \pm 3) \times 10^7$ und $K_s(223\text{K}) = (7.8 \pm 1.1) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$; $\Delta H^\circ = -58 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\circ = -165 \pm 8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 3.4 \text{ \AA}$, $\nu(\text{O-O}) = 751 \text{ cm}^{-1}$

Übergangsspecies noch ein end-on trans- μ -1,2-Peroxo-Komplex spektroskopisch nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass der Kupfer(I)-Eduktkomplex $[\text{Cu}_2(\text{N}4)](\text{PF}_6)_2$ in Abwesenheit von MeCN leichter Oligomere bilden kann, welche zuerst aufgespalten werden müssen. Auch ist die Abwesenheit von MeCN zwingend, damit bei der Oxygenierung des Kupfer(I)-Eduktkomplexes $[\text{Cu}_2(\text{N}4)](\text{PF}_6)_2$ überhaupt ein end-on Peroxo-Komplex spektroskopisch nachgewiesen werden kann^[127].



Schema 1-4 Kinetisch und thermodynamisch bevorzugt gebildete Peroxo-Komplexe bei der Oxygenierung von $[\text{Cu}_2(\text{N}4)](\text{PF}_6)_2$ in CH_2Cl_2

1.5.9 β -Diketiminat Komplex mit Eigenschaften eines Superoxo- und Peroxo-Komplexes

Bei Synthesen und Untersuchungen von neuartigen β -Diketiminat-Komplexen^[133, 134] in Bill Tolmans Arbeitsgruppe, wurde kürzlich eine $\text{Cu}/\text{O}_2=1:1$ Species (siehe Abb. 1-10) mit besonderen Merkmalen entdeckt, welche röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnte^[135, 136]. Diese β -Diketiminat-Sauerstoff-Verbindung, mit zwei flankierenden 2,6-Diisopropylphenylgruppen sowie zwei *tert*-Butylgruppen am β -Diketiminatgerüst selbst, besitzt eine Streckschwingung, welche bei einer aussergewöhnlichen Energie von $\nu(\text{O}-\text{O}) = 968 \text{ cm}^{-1}$

$(\Delta^{18}\text{O}_2 = 51 \text{ cm}^{-1})^{[135]}$ auftritt. Einerseits liegt sie damit deutlich unter dem Wert der Streckschwingung eines η^2 -Superoxo-Komplexes z.B. $\nu(\text{O}-\text{O}) = 1111 \text{ cm}^{-1}$ in $\{\text{Cu}[\text{HB}(3\text{-}i\text{Bu}-5\text{-}i\text{Prpz})_3]\}(\text{O}_2)$ von Kitajima^[101] (siehe Kapitel 1.5.3). Andererseits ist sie höher als die eines trans- μ -1,2-Peroxo-Komplexes z.B. $\nu(\text{O}-\text{O}) = 832 \text{ cm}^{-1}$ in $[\{(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}}\}_2\text{O}_2]$ von Karlin^[89] (siehe Kapitel 1.5.1) oder eines side-on μ - η^2 -Peroxo-Komplexes z.B. $\nu(\text{O}-\text{O}) = 741 \text{ cm}^{-1}$ in $\{\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3]\}_2(\text{O}_2)$ von Kitajima^[15] (siehe Kapitel 1.5.2). Überdies kann es sich auch nicht um die Streckschwingung eines $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Kerns handeln, da auch diese einen anderen Absorptionsbereich besitzt: z.B. $602\text{-}608 \text{ cm}^{-1}$ (Fermi Doublet) im dinuklearen bis- μ -oxo-Kupferkomplex $[(\text{L}^{\text{Bn}^3})\text{Cu}]_2(\mu\text{-O})_2(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{L}^{\text{Bn}^3} = 1,4,7\text{-Tribenzyl-}1,4,7\text{-triazacyclononan}$)^[105]. Die mit DFT (Density Functional Calculation) berechnete O-O Bindungslänge des β -Diketiminat-Sauerstoff-Komplexes beträgt 1.376 \AA , ist damit bedeutend länger als eine charakteristische Metall-Superoxo-Bindung ($\approx 1.2 - 1.3 \text{ \AA}$)^g und gleicht eher den Werten einer Metall-Peroxo-Verbindung ($\approx 1.4 - 1.5 \text{ \AA}$)^[140, 141].

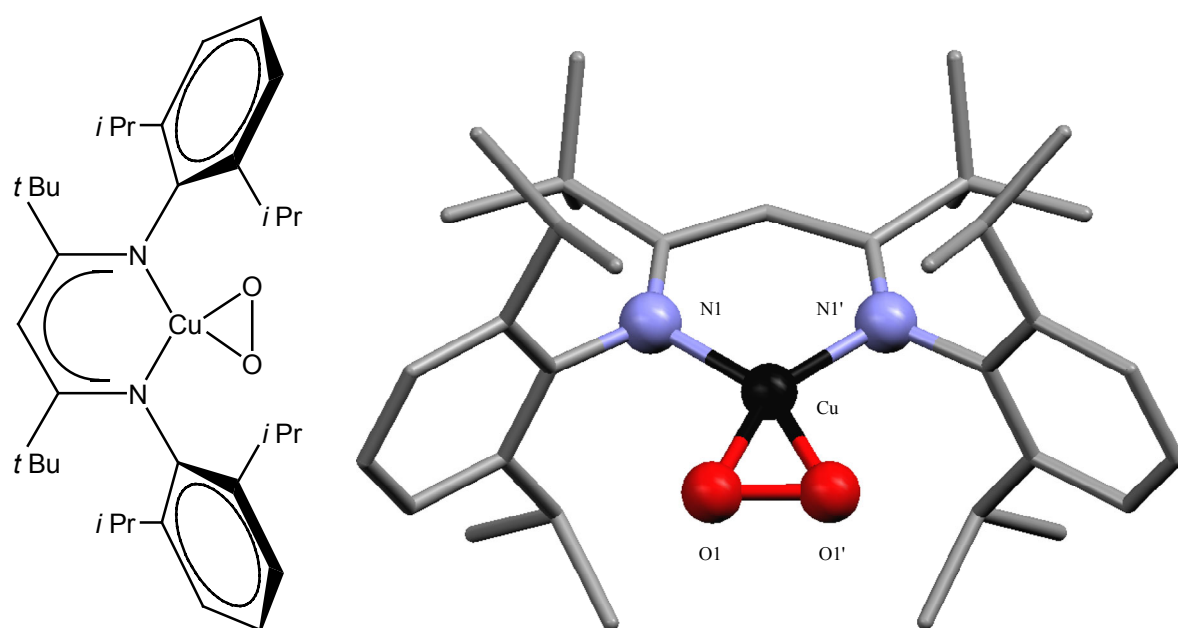


Abb. 1-10 ChemDraw Zeichnung und Röntgenstruktur (Mercury Darstellung) des β -Diketiminat-Sauerstoff-Addukts.

^g Daten (Metall, O-O Bindungslänge in \AA) über (η^2 -Superoxo)Metallkomplexe wurden den folgenden Publikationen entnommen:

^[101] (Cu, $1.22(3) \text{ \AA}$); ^[137] (Co, $1.262(8) \text{ \AA}$); ^[138] (Sm, $1.319(5) \text{ \AA}$); ^[139] (Cr, $1.327(5) \text{ \AA}$)

Die Analyse der Molekülorbitale des β -Diketiminat-Sauerstoff-Komplexes hat ergeben, dass dieser einen signifikanten $\text{Cu(III)}-(\text{O}_2^{2-})$ Charakter besitzt. Zusammen mit den oben erwähnten Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen nimmt das β -Diketiminat-Sauerstoff-Addukt somit eine Stellung zwischen einem Superoxo- und einem Peroxo-Komplex ein. Auch im Hinblick auf die Synthese ergeben sich mit diesem isolierbaren 1:1 Cu_2/O_2 -Addukt neue Perspektiven: Es sind nämlich zusammen z.B. mit einem $[(\text{TMPDA})\text{Cu}(\text{MeCN})]^+$ ($\text{TMPDA} = N,N,N',N'$ -Tetramethyl-1,3-diaminopropan) "asymmetrische" bis- μ -oxo-Kupferkomplexe zugänglich^[136].

1.5.10 Studien in der Arbeitsgruppe von Siegfried Schindler

Umfassende kinetische Studien wurden kürzlich auch von Markus Weitzer in der Arbeitsgruppe von Siegfried Schindler^[142] durchgeführt^[143-145]. Ein Hauptaugenmerk galt der Untersuchung von Faktoren, welche die Stabilität der Zwischenprodukte bei der Reaktion von Kupfer(I) Komplexen mit Disauerstoff beeinflussen. Ausgehend und auf den Erfahrungen mit dem TMPA-System aufbauend (siehe oben), wurden die aromatischen Pyridin-N-Donoren im Liganden TMPA sukzessive durch aliphatische N-Donorgruppen ersetzt und deren Oxygenierung durch stopped-flow Tieftemperaturkinetik charakterisiert^[144, 145].

Schatz untersuchte kürzlich die Oxygenierung von Liganden, in denen die 2-pyridylmethyl-Arme von TMPA systematisch durch 2-Pyridylethyl-Arme ersetzt wurden^[146]. Er kam zum Schluss, dass dreiarmlige Liganden - wie TMPA und deren Analoga - fünf-gliedrige Chelatringe ausbilden müssen, um stabile Kupfer-Sauerstoff-Addukte bilden zu können.

1.5.11 Trinukleare und tetranukleare Kupferkomplexe mit peralkylierten Diaminen

Peralkylierte Diamine gehören zu einer weiteren Gruppe aliphatischer Liganden, welche sich in Form ihrer Kupfer(I)-Komplexe zur Oxygenierung eignen^[136, 147-150]. Wird der Kupfer(I)-Komplex $[\text{LCu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ($\text{L} = N,N'$ -Dimethyl N,N' -diethyl(1*R*,2*R*)-diaminocyclohexan) bei -80°C in CH_2Cl_2 oxygeniert, so erhält man z.B. den diamagnetischen bis- μ -oxo-Dikupfer(III)komplex $[(\text{LCu})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$. Die Röntgenstrukturanalyse dieses bis- μ -oxo-Komplexes hat ergeben, dass die beiden Kupferionen eine quadratisch planare Koordinationsgeometrie mit einer N_2O_2 Umgebung besitzen (Abstände: $\text{Cu-O} = 1.81 \text{ \AA}$ (mittel),

$\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 2.743(1) \text{ \AA}$ und $\text{O}\cdots\text{O} = 2.344(1) \text{ \AA}$; Resonanz Raman: 610 cm^{-1} , $\Delta^{18}\text{O} = 23 \text{ cm}^{-1}$;
UV-VIS: $\lambda_{\text{max}} = 306 \text{ nm}$ ($\epsilon = 21000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 401 nm ($\epsilon = 28000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); siehe auch
Abb. 1-11)^[150, 151].

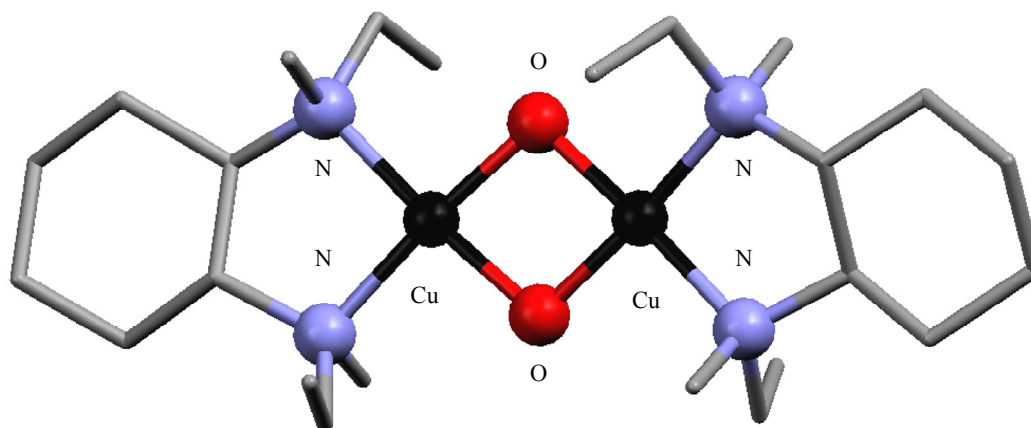


Abb. 1-11 Mercury Darstellung des bis- μ -oxo-Komplexes $[(\text{LCu})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$
($\text{L} = N,N$ -Dimethyl N,N' -diethyl($1R,2R$)-diaminocyclohexan)

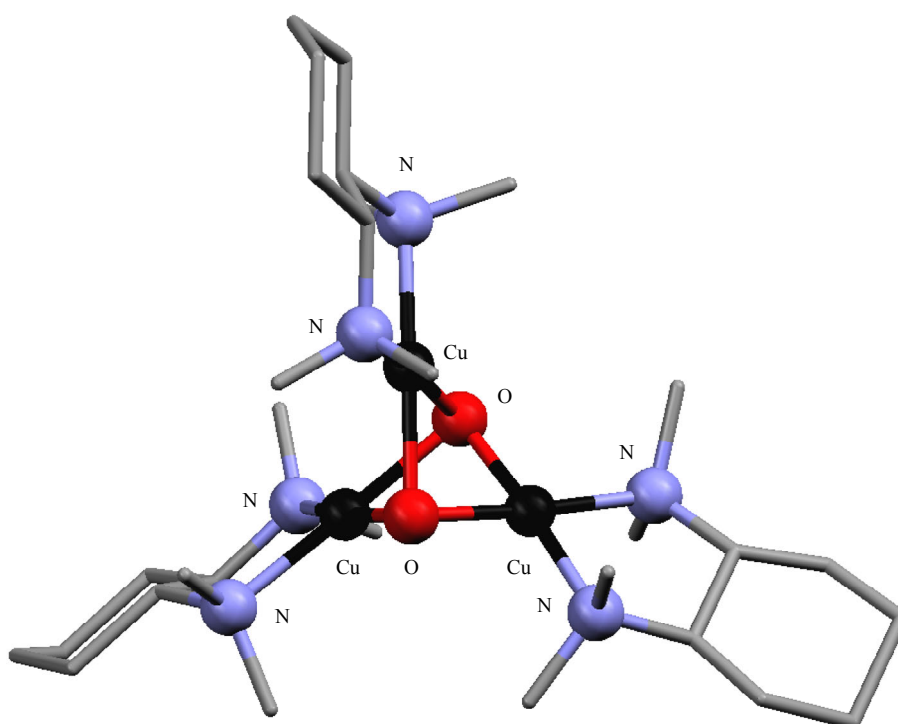


Abb. 1-12 Mercury Darstellung des trinuklearen Kupferkomplexes
 $(\text{TMCHD})_3\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{III}}(\mu\text{-O}^{2-})_2]^{3+}$
TMCHD = N,N,N',N' -Tetramethyl($1R,2R$)-diaminocyclohexan

Die Oxygenierung von $[(\text{TMCHD})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (TMCHD = *N,N,N',N'*-Tetramethyl(1*R*,2*R*)-diaminocyclohexan) im Verhältnis $\text{Cu}(\text{I})/\text{O}_2=3:1$ liefert den trinuklearen Kupferkomplex $[(\text{TMCHD})_3\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{III}}(\mu\text{-O}^{2-})_2]^{3+}$ (Abstände: $\text{Cu-O} = 1.81 \text{ \AA}$ (mittel), $\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 2.743(1) \text{ \AA}$ und $\text{O}\cdots\text{O} = 2.344(1) \text{ \AA}$; Resonanz Raman: 610 cm^{-1} , $\Delta^{18}\text{O} = 23 \text{ cm}^{-1}$; UV-VIS: $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$ ($\epsilon = 12500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 401 nm ($\epsilon = 28000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); siehe Abb. 1-12)^[147].

Trinukleare Kupferkomplexe als aktive Zentren konnten in den Kupferproteinen Ascorbat Oxidase, Ceruloplasmin und Laccase nachgewiesen werden, wo sie für die 4-Elektronenreduktion von O_2 zu H_2O zuständig sind^[9].

Die Reaktion von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit 4-Methyl-2,6-bis(pyrrolidinomethyl)phenol (HL) in MeOH und Gegenwart von Luft, Triethylamin sowie 3,5-Di-*tert*-butylcatechol, ergibt einen raumtemperaturstabilen tetranuklearen Kupfer(II)-Komplex. Dieser hat die Zusammensetzung $[\text{Cu}_4\text{L}_2(\text{O}_2)(\text{OMe})_2(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$ und besitzt einen μ_4 verbrückenden Peroxo-Liganden sowie ein schwächer gebundenes Perchloration (Methoxo-Brücke: $\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 3.03 \text{ \AA}$, Phenolato-Brücke: $\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 2.99 \text{ \AA}$, μ_4 -Peroxo-Ligand: $\text{O-O} = 1.453(4) \text{ \AA}$; siehe Abb. 1-13)^[152].

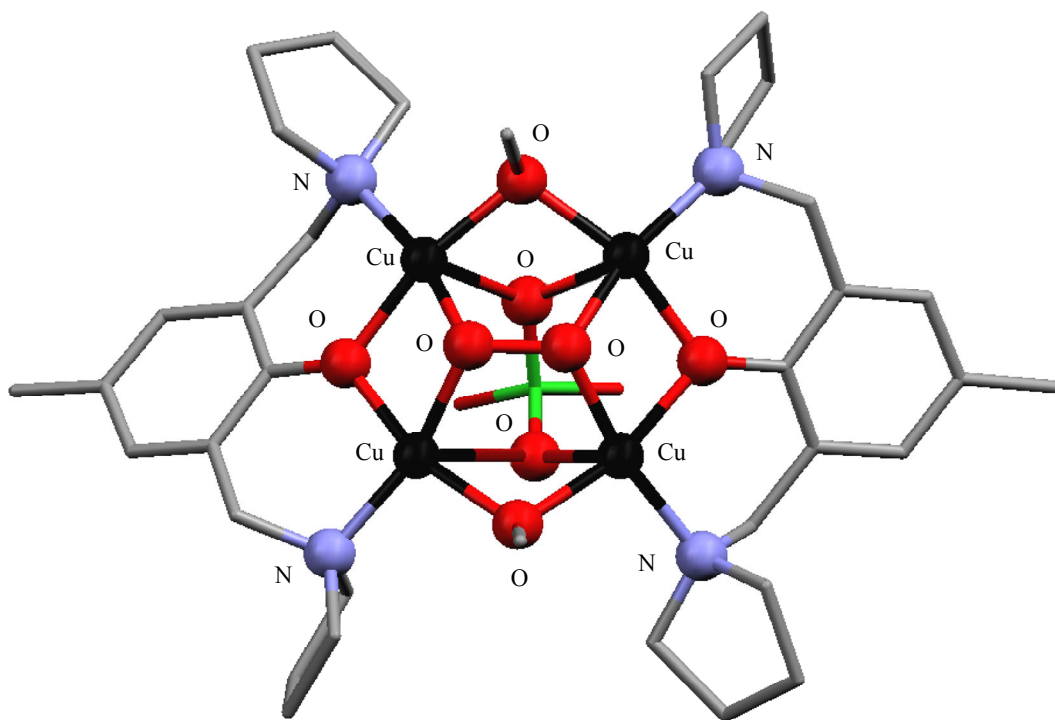


Abb. 1-13 Mercury Darstellung des tetranuklearen μ_4 verbrückten Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}_4\text{L}_2(\text{O}_2)(\text{OMe})_2(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$
HL = 4-Methyl-2,6-bis(pyrrolidinomethyl)phenol
(Da auf eine optimale Darstellung des tetranuklearen μ_4 verbrückten Peroxo-Kupfer(II)-Kerns geachtet wurde, ist das vierte C-Atom des Pyrrols oben rechts durch das N-Atom verdeckt.)

Auch aus der Arbeitsgruppe von Karlin stammt ein Peroxo-Komplex, der bei Raumtemperatur stabil ist ($t_{1/2} = 60\text{s}$ in Aceton). Der trans- μ -1,2 verbrückte Peroxo-Komplex $[\text{LCu}_2(\text{O}_2)]^{2+}$ ($\text{L} = \text{TMPA-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-TMPA}$) besteht aus zwei TMPA-Einheiten (TMPA = tris(2-pyridylmethyl)amin), welche über eine $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ Ether-Brücke verbunden sind^[94].

In der Literatur sind zwei weitere, dem TMPA strukturell ähnliche, bei Raumtemperatur stabile, Kupfer-Sauerstoff-Addukte beschrieben, welche beide 6-Methyl-2-pyridyl-Liganden enthalten. Das erste Addukt ist ein μ - $\eta^2:\eta^2$ -Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}_2\text{O}_2(\text{L})](\text{PF}_6)_2$ aus der Arbeitsgruppe von Kodera^[153]. L stellt den Liganden 1,2-bis[2-(bis(6-Methyl-2-pyridyl)methyl)-6-pyridyl]ethan dar, in dem zwei sterisch gehinderte Tripyridylmethan-Einheiten über eine Ethylen-Brücke miteinander verbunden sind. $[\text{Cu}_2\text{O}_2(\text{L})](\text{PF}_6)_2$ besitzt in CH_2Cl_2 eine Halbwertszeit von 25.5 h und ist durch Oxygenierung des Kuper(I)-Komplexes von L zugänglich. In natürlichen Proteinen ist der aktive Kern zumeist von vielen weiteren Liganden umgeben, welche reaktive Kupfer-Sauerstoff-Species vor Angriffen abschirmen können. In vielen Modellkomplexen fehlen aber solche schützenden Gruppen, wodurch Raumtemperaturstabilität nicht gewährleistet ist. Im Modellkomplex von Kodera übernehmen die Ethylenbrücke sowie die beiden Methylgruppen der Pyridine die Schutzfunktion und schirmen den Cu_2O_2 -Kern rundherum ab.

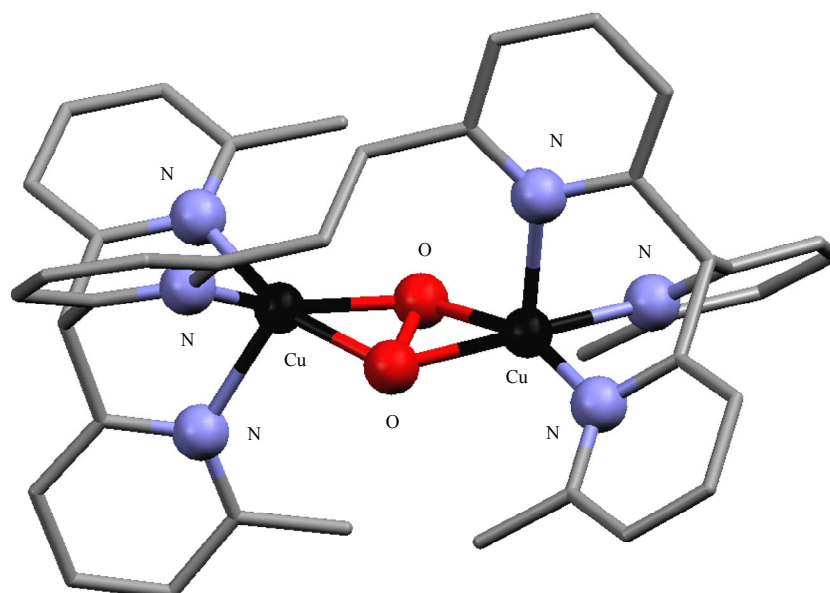


Abb. 1-14 Mercury Darstellung des raumtemperaturstabilen dinuklear verbrückten μ - $\eta^2:\eta^2$ -Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}_2\text{O}_2(\text{L})](\text{PF}_6)_2$
 $\text{L} = 1,2\text{-bis}[2\text{-(bis(6-Methyl-2-pyridyl)methyl)-6-pyridyl}]ethan$

Das zweite Addukt, ein raumtemperaturstabiler bis- μ -oxo-Kupfer(III)-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{O})_2(\text{Me}_2\text{-tpa})_2](\text{PF}_6)_2$, stammt von Suzuki und seinen Mitarbeitern^[154]. Beim Ligand $\text{Me}_2\text{-tpa}$ (bis(6-Methyl-2-pyridylmethyl)(2-pyridylmethyl)amin) wurden ausgehend von TMPA formal zwei 2-pyridylmethyl-Seitenarme in 6 Stellung mit je einer Methylgruppe substituiert. Im bis- μ -oxo-Komplex besitzen beide Kupfer(III)-Ionen eine quadratisch planare Geometrie und ein N_2O_2 Donor Set (siehe Abb. 1-15). Zusätzlich existiert eine schwache Wechselwirkung je zweier 6-Methyl-2-pyridylmethyl-Seitenarme mit dem jeweiligen Kupferion in axialer Position ($\text{Cu-N3} = 2.48(1)$ und $\text{Cu-N4} = 2.55(1)$ Å; siehe Abb. 1-15). Die mittleren Abstände Cu-O (1.803 Å) und $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ (2.758(4) Å) sind vergleichbar mit jenen im bis- μ -oxo-Kupfer(III)-Komplex $[(\text{L}^{\text{Bn3}}\text{Cu})_2(\mu\text{-O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (1.806 und 2.794 Å; siehe Abb. 1-9).

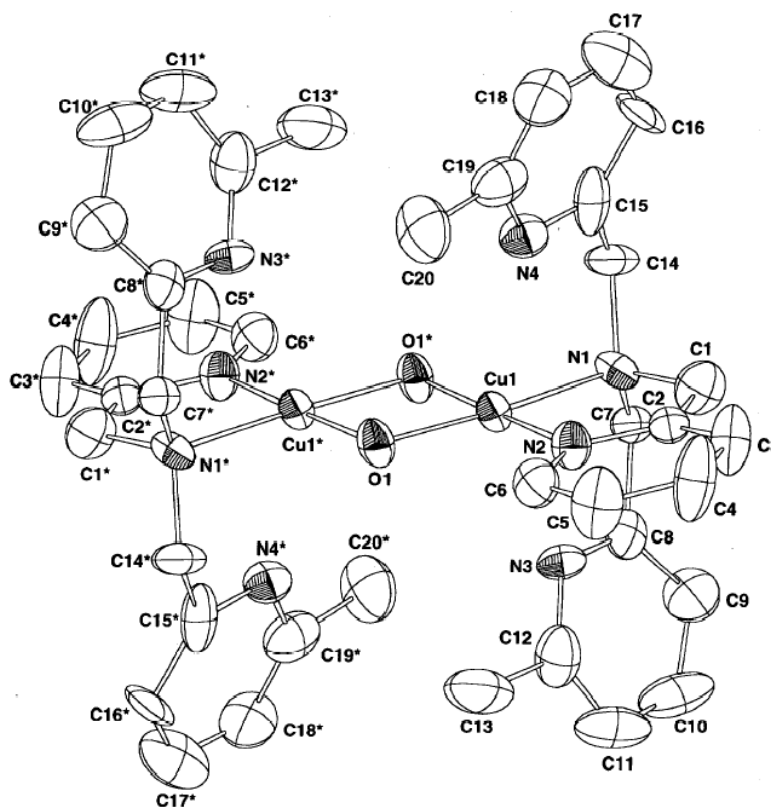


Abb. 1-15 Der bis- μ -oxo-Kupfer(III)-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{O})_2(\text{Me}_2\text{-tpa})_2](\text{PF}_6)_2$
 $\text{Me}_2\text{-tpa}$ = bis(6-Methyl-2-pyridylmethyl)(2-pyridylmethyl)amin,
 Kristallstruktur entnommen aus [154]

Der Arbeitsgruppe von Gorun gelang die Darstellung des bei 25°C äusserst stabilen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}_2\text{O}_2(\text{Tp}^{\text{CF}_3, \text{CH}_3})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[155]. Dieser Komplex ist analog zum side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplex $\{\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-iPr}_2\text{pz})_3]\}_2(\text{O}_2)$ aus Abb. 1-7. Die *iso*-Propylgruppen in 5 Stellung wurden durch Methylgruppen und jene in 3 Stellung durch

Trifluormethylgruppen ersetzt, so dass sich nun keine Ligand-H-Atome mehr in unmittelbarer Nähe zum Peroxo-Zentrum befinden.

1.6 Tieftemperatur-Stopped-Flow-Kinetik mit UV/VIS-Detektion

Die sog. Strömungsmethoden, welche die "continuous-flow" und "stopped-flow"-Methoden enthalten, eignen sich vorzüglich für kinetische Untersuchungen von Reaktionen in Lösung^[156-158]. Bei der stopped-flow-Methode können unter geringem Substanzmengenverbrauch, mit entsprechenden Detektionsmethoden, Reaktionen mit einer Halbwertszeit in der Größenordnung von Minuten bis Millisekunden untersucht werden^[159]. Sie verfügt deshalb über ein breites Anwendungsgebiet sowohl in der anorganischen, physikalischen als auch bioanorganischen Chemie^[160]. Der apparative Aufbau der Kerneinheit der stopped-flow Methode ist relativ simpel: Die Lösungen der Reaktanden aus den Vorratsspritzen werden unter Druck rasch in der Mischzelle vermischt und die dabei erzeugte Strömung von der gefüllten Stoppspritze abrupt gestoppt (siehe Abb. 1-16)^[161-163].

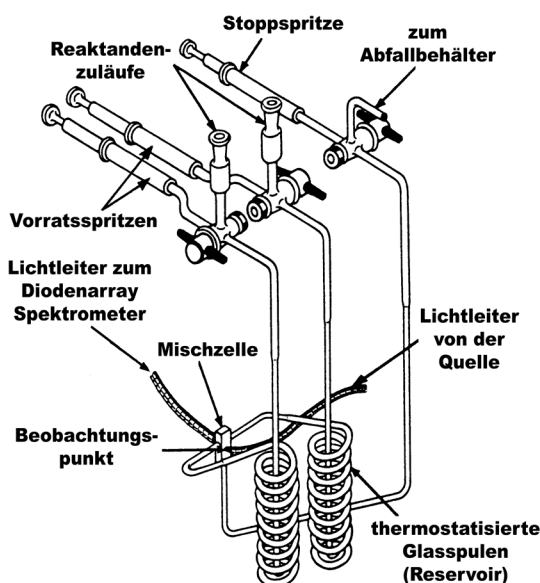


Abb. 1-16 Kerneinheit eines stopped-flow Gerätes

In diesem Moment erfolgt auch die Detektion, z.B. eine UV-Vis-spektroskopische, bei welcher die Extinktionsänderungen in der Messzelle fortlaufend registriert werden. Multiwellenlängen-Detektoren (Diodenarrays) stellen seit längerem den Stand der Technik dar und besitzen den

enormen Vorteil, dass sie in schneller Folge Gesamtspektren liefern, an Stelle von Extinktionswerten bei nur einer Wellenlänge^[164]. Zusammen mit der Tieftemperaturtechnik (gemäss der Gleichung von Arrhenius werden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit tiefer werdender Temperatur immer kleiner), ermöglicht dies die kinetische und spektroskopische Erfassung auch von reaktiven Zwischenstufen.

Neben der stopped-flow-Methode sind auch noch Blitzlichtphotolyse und Relaxationsmethoden wie Temperatur-, Drucksprung oder Ultraschall Absorption häufig angewendete Techniken zur Bestimmung kinetischer Parameter schneller Reaktionen^[156, 165-169]. Die Methodenwahl hängt nicht nur von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der zu charakterisierenden Verbindungen, sondern auch der Reversibilität der Reaktionen, dem Vorhandensein einer Druckabhängigkeit und nicht zuletzt auch von den zur Verfügung stehenden Detektionsmöglichkeiten ab.

Die von unserer Arbeitsgruppe untersuchten Oxygenierungsreaktionen stellen nicht immer Gleichgewichte dar. Entsteht bei der Oxygenierungsreaktion eines Kupfer(I)-Komplexes ein Peroxo-Komplex, so ist dieser meistens nicht genügend stabil und zerfällt in einer irreversiblen Reaktion. Die oben beschriebene stopped-flow-Methode, welche zwar nicht die Geschwindigkeit von Laser-Blitzlichtphotolyse, Temperatur- und Drucksprung-Methoden aufweist, besitzt den grossen Vorteil, dass sich mit ihr auch irreversible Reaktionen analysieren lassen. Die Relaxationsmethoden sind auf Systeme im Gleichgewicht anwendbar, die von aussen eine plötzliche Veränderung erfahren und deren erneute Rückkehr in den Gleichgewichtszustand registriert werden kann. Mit den Relaxationsmethoden liesse sich also die irreversible Zerfallsreaktion eines Peroxo-Komplexes nicht charakterisieren.

Den Nachteil der stopped-flow-Methode, welche eine Mischzeit von einer bis drei Millisekunden besitzt, in welcher eine homogene Reaktionsmischung erzeugt wird, weisen andere Methoden wie z.B. die Laser-Blitzlichtphotolyse nicht auf, da die zu detektierenden Species in situ erzeugt werden. Femto-Sekunden Laserpulse erlauben bei der Laser-Blitzlichtphotolyse die Primärvorgänge der Wechselwirkung von Licht mit Materie zu beobachten^[159]. Die Laser-Blitzlichtphotolyse ist für unsere Kinetik ungeeignet, da wir Zerfälle untersuchen wollen, welche thermisch und nicht photochemisch induziert sind.

Folgende Techniken resp. Substanzeigenschaften lassen sich zur Detektion ausnützen: elektrochemische Verfahren (Potentiometrie, Polarographie, Konduktometrie etc.), optische Messungen, darunter Absorptionsspektroskopie (Diodenarray-Spektrometer, Photomultiplier-Röhren), Emissionsspektroskopie, Refraktometrie, Polarimetrie und andere chiroptische Verfahren, unspezifische Parameter wie Dichte, Schallgeschwindigkeit, Druck, Viskosität^[156].

Auch die NMR- und ESR-Spektroskopie ist bei langsamen Reaktionen eine verbreitete Analystechnik^[156, 160, 170].

Durch die Oxygenierungsreaktionen werden farbige Kupfer-Sauerstoff-Addukte gebildet, welche Cu(II)- oder Cu(III)-Ionen mit einer d^9 - resp. d^8 -Elektronenkonfiguration enthalten. UV/VIS-Spektroskopie anbietet sich somit als Methode erster Wahl zur Verfolgung von Oxygenierungsreaktionen in Modellverbindungen und natürlich vorkommenden Enzymen.

1.7 Stopped-flow-Software und Chemometrie

Mit modernen Diodenarray-Spektrophotometern lassen sich vollständige Spektren mit der geringst möglichen Integrationszeit, je nach Modell, von 0.8 resp. 1.3 ms aufzeichnen. Die Datenaufzeichnung und Steuerung des vorwiegend verwendeten J&M TIDAS MMS/16 Vis-1/300–1100 Diodearray Spektrophotometers (geringste Integrationszeit 0.8 ms; J&M, Aalen, Deutschland) erfolgte mit der "KINSPEC" Software Version 2.30 von J & M. Über den gesamten Wellenlängenbereich können mit KINSPEC pro Messung insgesamt 256 Einzelspektren, eingeteilt in maximal vier Zeitbasen, aufgenommen werden. Bereits eine Messung über einen Wellenlängenbereich von 300 bis 800 nm, mit einer Auflösung von 1 nm, liefert also einen Datensatz von bis zu 128000 Werten. Zwecks Kontrolle der Reproduzierbarkeit ist jede Messung mindestens zweimal durchzuführen. Um Rückschlüsse auf einen Reaktionsmechanismus ziehen zu können bedarf es Messungen über einen bestimmten Temperaturbereich. Bereits eine Messserie mit gegebenen Sauerstoff- und Kupferkomplekonzentrationen liefert eine riesige Datenmenge an Absorptionsspektren in Funktion der Zeit.

Die Aufnahme und Auswertung von zeitaufgelösten UV-spektroskopischen Multiwellenlängen Messdaten (multivariate, Globale Analyse 1. Ordnung), sollte der Aufnahme und Auswertung von Einzelwellenlängen Messdaten vorgezogen werden. Dies weil bei ersterer Methode Informationen über den gesamten Wellenlängenbereich vorliegen und in die Analyse einfließen, wodurch auch komplizierte Reaktionsmechanismen mit Zwischenprodukten analysiert werden können. Überdies liefert die Analyse zeitaufgelöster Multiwellenlängen-Messdaten wertvolle Informationen, z.B. über die Anzahl in der Reaktionslösung vorhandener Species, welche bei der Postulierung und Verifizierung eines Reaktionsmechanismus hilfreich sein können und über die Analyse von Einzelwellenlängen-Messdaten nicht zugänglich sind.

Für die vorliegende Arbeit wurden Einzelwellenlängen-Messdaten bloss zur Elimination des photochemischen Anteils bei der Zerfallsreaktion eines Peroxo-Komplexes aufgenommen (vgl. Kapitel 1.8, Projekt 1). Die Auswertung der Einzelwellenlängen-Messdaten war unproblematisch, da sie unter Kenntnis des vorliegenden Reaktionsmechanismus erfolgte.

Die Globale Analyse 1. Ordnung der Multiwellenlängen Messdaten erfolgt mit dem Programm "SPECFIT" (Spectrum Software Associates, R. Binstead and A. D. Zuberbühler, Chapel Hill, USA). Die Messdatenmenge wird zuerst durch Faktorzerlegung (Single Value Decomposition, SVD) reduziert. Mit Hilfe von nichtlinearen Least Squares Verfahren wird dann eine Modellfunktion an die verbleibenden Daten angepasst^[171, 172]. Die dem Programm und den eingebauten Modulen zugrunde liegenden mathematischen Konzepte^[173-177] wurden in der Arbeitsgruppe Zuberbühler entwickelt und haben sich nun schon seit vielen Jahren auch im ursprünglichen Programm "SPECFIT"^[173, 174] bewährt, welches für spektrophotometrische Titrationsen^[178] eingesetzt wurde.

Um eine bestmögliche Anpassung und dadurch korrekte Geschwindigkeitskonstanten zu erhalten, gilt es dabei ein Reaktionsschema bestehend aus Reaktionsgleichungen zu postulieren, welches der Realität möglichst nahe kommt. Die auf diese Weise ermittelten Geschwindigkeitskonstanten können gemäss der Gleichung von Eyring (Gl. 1-2) aufgezeichnet werden und sollten dann, sofern ein passendes Reaktionsschema gewählt wurde, eine Gerade beschreiben. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden durch diese Punkte lassen sich dann die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger bestimmen.

$$\ln\left(\frac{k_1(T) \cdot h}{k_B \cdot T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad \text{Gl. 1-2}$$

Anhand der Lage der Datenpunkte mehrerer Messserien im Eyring-Plot, lässt sich ebenfalls erkennen, ob ein postuliertes Reaktionsschema im dargestellten Temperaturbereich für alle unterschiedlichen Konzentrationen der Messserien gültig ist. Ein postuliertes Reaktionsschema kann die Messdaten erfolgreich repräsentieren, wenn die Datenpunkte in einem engen Bereich um die Regressionsgerade streuen, welche durch diese Datenpunkte gelegt wird. Fällt eine Messserie aus dem Rahmen heraus, so ist eine Konzentrationsanpassung bei der entsprechenden Messserie durchzuführen.

Liegt im postulierten Reaktionsmechanismus ein Gleichgewicht vor und gelingt es die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger sowohl für die Hinreaktion (k_1) als auch die Rückreaktion (k_{-1}) zu bestimmen, so lassen sich mit einer Variante der Van't Hoff-Gleichung (Gl. 1-3) auch

die Reaktionsenthalpie ΔH° , die Reaktionsentropie ΔS° und die Gleichgewichtskonstante K bestimmen, wobei gilt: $\Delta H^\circ = \Delta H_{(+1)}^\ddagger - \Delta H_{(-1)}^\ddagger$ und $\Delta S^\circ = \Delta S_{(+1)}^\ddagger - \Delta S_{(-1)}^\ddagger$.

$$K(T) = \frac{k_{(+1)}}{k_{(-1)}} = e^{\left(-\frac{\Delta H_{(+1)}^\ddagger}{R \cdot T} + \frac{\Delta H_{(-1)}^\ddagger}{R \cdot T}\right)} \cdot e^{\left(\frac{\Delta S_{(+1)}^\ddagger}{R} - \frac{\Delta S_{(-1)}^\ddagger}{R}\right)} \quad \text{Gl. 1-3}$$

Anhand der Vergleiche der thermodynamischen und kinetischen Parameter von verschiedenen Systemen können u.a. Stabilitäten diskutiert und falls vorhanden, elektronische und sterische Einflüsse aufgezeigt werden.

Diese Disziplin der Chemie, die statistische oder andere mathematische Methoden verwendet, um ein Maximum an chemischer Information durch die Analyse der Messdaten zu liefern, wird auch Chemometrie genannt^[179-186].

1.8 Projekte dieser Dissertation

Im Arbeitskreis von Zuberbühler wurde schon die Oxygenierung zahlreicher biomimetischer Verbindungen kinetisch und thermodynamisch charakterisiert^[27, 28, 31, 32]. Dabei konzentrierte man sich vor allem auf die Bildung der Kupfer-Sauerstoff-Addukte (Peroxo-Komplexe oder auch bis- μ -oxo-Komplexe) und auf das Auftreten von reaktiven Zwischenstufen^[128, 187]. Bei Tieftemperatur stopped-flow-Messungen wurde, wie z.B. im Fall der Oxygenierung des TMPA-Kupfer(I)-Komplexes, ein Zerfall des entstehenden trans- μ -1,2-Peroxo-Komplexes $[\{(TMPA)Cu^{II}\}_2O_2]^{2+}$ zur Kenntnis genommen, diesem aber keine besondere Beachtung geschenkt. Die Datensätze wurden dahingehend reduziert, dass die Datenpunkte nach Erreichen des Absorptionsmaximums des Peroxo-Komplexes verworfen wurden. Musste der Zerfall miteinbezogen werden, wurde häufig eine Reaktion erster Ordnung angenommen und diese mit einer langsamen Geschwindigkeitskonstante versehen.

Der Reiz und die Aufgabe dieser Dissertation bestand im Untersuchen der facettenreichen Bildungs- und Zerfallsreaktionen von Kupfer-Sauerstoff-Addukten verschiedener Kupfer-Sauerstoff-Systeme. Die besondere Schwierigkeit dieser Aufgabe besteht darin, dass in den meisten Fällen nähere Informationen zur Anzahl und Art der gebildeten Zerfallsprodukte fehlen und von der messtechnischen Seite her lange Messzeiten (im Bereich einiger Minuten) in Kauf genommen werden müssen. Es wurden sowohl photochemische als auch thermische Zerfälle

sowie Hydroxylierungsreaktionen beobachtet und untersucht^[188]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die bestehende Tieftemperatur-stopped-flow-Einheit instrumentell erweitert, womit nun das Auftreten von Photochemie erfolgreich verhindert werden kann.

Die Liganden und Kupfer(I)-Komplexe, welche für diese Arbeit eingesetzt wurden, stammen bis auf Me₆tren (Me₆tren = tris(2-Dimethylaminoethyl)amin), welches von der Arbeitsgruppe von Schindler zur Verfügung gestellt wurde, aus dem Labor von Karlin, der Johns Hopkins Universität Baltimore (USA), mit welchem die Gruppe Zuberbühler eine langjährige Zusammenarbeit pflegt.

Diese Arbeit gründet auf drei Projekten, welche nachfolgend vorgestellt werden:

1. Projekt

Durch Oxygenierung der dreizähligen Dikupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{R-XYL-H})]^{2+}$ (R = H, MeO, *t*-Bu, F, CN, NO₂)^[31, 120, 121] erhält man side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ verbrückte Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{R-XYL-H})(\text{O}_2)]^{2+}$. Diese reagieren irreversibel in Hydroxylierungsreaktionen weiter (siehe Kapitel 1.5.7)^[90], wobei Photochemie eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt^[120].

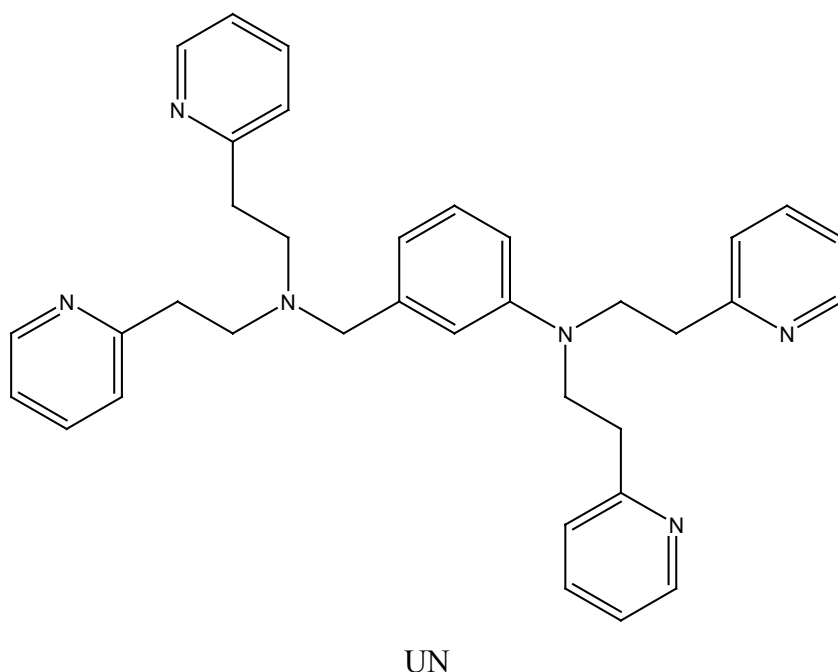


Abb. 1-17 Der unsymmetrisch aromatisch verbrückte UN Ligand

Es war zu erwarten, dass auch der Zerfall des side-on Peroxo-Dikupfer(II)-UN-Komplexes, welcher aus zwei unsymmetrisch aromatisch verbrückten bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin-Einheiten besteht (siehe Abb. 1-17), sowohl einen thermischen als auch einen photochemischen Anteil besitzt. Letzteren galt es mit Hilfe instrumenteller Methoden zu eliminieren. Um dies zu bewerkstelligen, wurde monochromatisches Licht der Wellenlänge 361 nm zur Absorptionsmessung mit der zentralen stopped-flow-Einheit verwendet. Die Peripherie der stopped-flow-Einheit wurde dazu umgebaut: Das von der Halogenlampe ausgesendete Licht wurde zuerst durch einen Monochromator und denn erst durch die Messzelle geschickt. Die Detektion erfolgte mit einer Photomultiplerröhre anstelle des Diodenarray-Spektrometers. Die Aktivierungsparameter der Hydroxylierungsreaktion des Peroxo-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN})(\text{O}_2)]^{2+}$ konnte somit mit den Werten der $[\text{Cu}_2(\text{R-XYL-H})(\text{O}_2)]^{2+}$ -Komplexe verglichen und der Einfluss von sterischen Effekten durch die unsymmetrische Verbrückung in UN untersucht werden.

Wie bereits in Kapitel 1.5.7 erwähnt wurde, sind Karlins dinukleare $[\text{Cu}_2(\text{Nn})]^{2+}$ -Liganden ($n = 3, 4$ oder 5) vergleichbar mit den $[\text{Cu}_2(\text{R-XYL-H})]^{2+}$ -Liganden, da auch sie zwei bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin Einheiten, aber an Stelle der Xylyl-Brücke, eine $-(\text{CH}_2)_n-$ Alkyl-Kette besitzen. Studien haben gezeigt, dass die Art der Brücke einen Einfluss auf die Intensität der CT-Bandenlage der side-on Peroxo-Komplexe von Nn besitzt. Bei $\lambda_{\text{max}} = 360$ nm verliert die CT-Bande an Intensität bei Verkürzung der Alkyl-Kette von N5 zu N3 und damit einhergehender stärkerer Faltung des $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Kerns^[123]. Anstelle der Alkyl-Kette oder einer aromatischen Brücke, besitzt der Ligand N5' eine Ether-Brücke $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ (siehe Abb. 1-18).

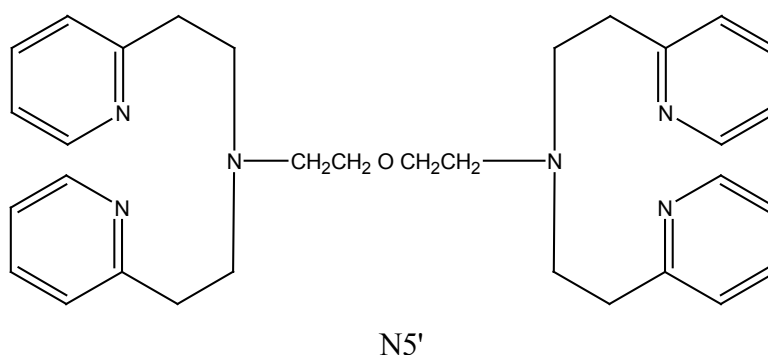


Abb. 1-18 Der Ether-verbrückte N5' Ligand

Es ist zu erwarten, dass das koordinierende O-Atom dieser Etherbrücke auch Einflüsse auf die Reaktivität des Kupfer(I)-Komplexes von N5' hat. Interessant wird auch der Einfluss dieses O-Atoms bei der Zerfallsreaktion des side-on Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes von N5' sein. Die Gruppe von Karlin konnte organische Zerfallsprodukte bei der Oxygenierung von $[\text{Cu}_2(\text{N5}')][\text{ClO}_4]_2$ in DMF bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 48 h mittels $^1\text{H-NMR}$ und FAB-MS nachweisen (siehe Abb. 1-19)^[189].

Da alle diese Liganden R-XYL-H, Nn, UN und N5' dieselben N-Donoratome der [2-(2-Pyridyl)ethyl]amin-Einheit besitzen, lassen sich die kinetischen und thermodynamischen Erkenntnisse aus den stopped-flow-Messungen bestens miteinander Vergleichen und der Einfluss von sterischen und elektronischen Effekten aufzeigen.

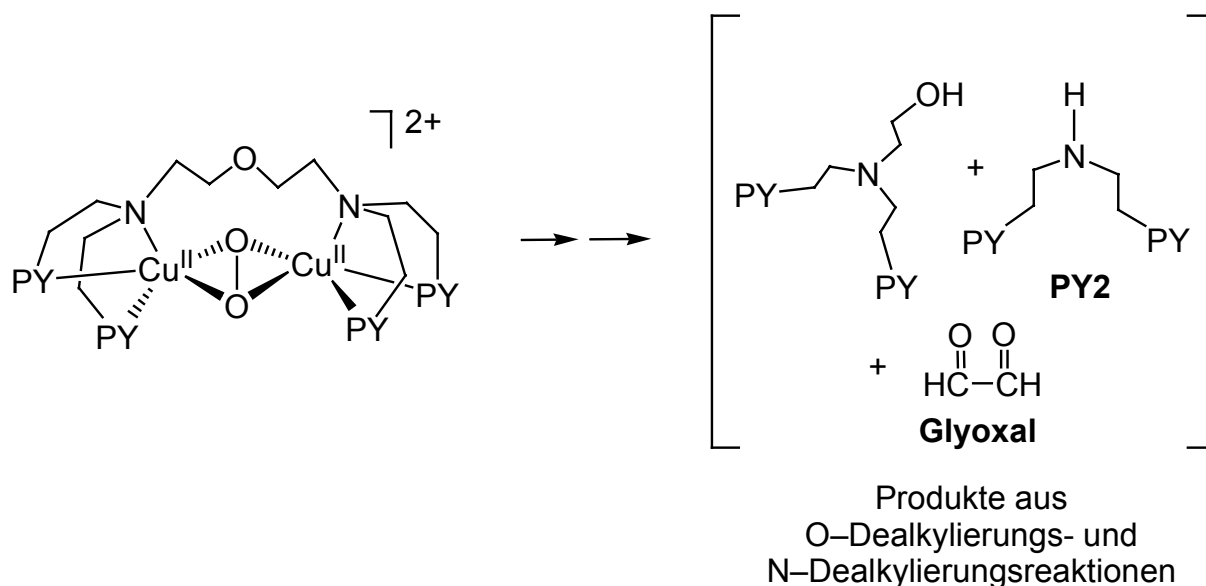


Abb. 1-19 Zerfallsprodukte des side-on Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes von N5'

2. Projekt

Ältere stopped-flow-Messungen der Arbeitsgruppe Zuberbühler, welche die Oxygenierung von Cu(I)-Komplexen mit TMPA (TMPA = tris(2-Pyridylmethyl)amin)^[86, 89, 187] untersuchten, gaben Anlass zur Vermutung, dass bei Verwendung von luftgesättigten Lösungsmitteln an Stelle von sauerstoffgesättigten Lösungsmitteln als Oxidationsmittel, der Zerfall des trans- μ -1,2-Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2^{2+}$ beschleunigt wird.

Die Aufgabe bestand nun darin zu prüfen, ob überschüssiger Cu(I)-TMPA-Komplex den Zerfall des Peroxo-Kupferkomplexes $[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2^{2+}$ beschleunigt und diesen Zerfall mit jenem des aliphatischen Peroxo-Komplexes von $\text{Me}_6\text{tren}^{[144, 190]}$ zu vergleichen (Liganden: siehe Abb. 1-20).

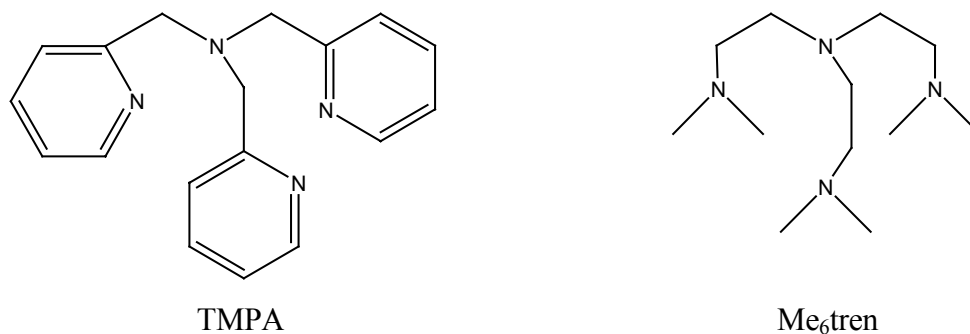


Abb. 1-20 Die tripodalen vierzähligen Liganden TMPA und Me₆tren

3. Projekt

Für das dritte Projekt dieser Dissertation stellte Karlins Gruppe die $\text{L}^{\text{N}^3}\text{OR}$ und $\text{L}^{\text{N}^4}\text{OR}$ -Liganden her (siehe Abb. 1-21)^[191]. Sie dienen als niedermolekulare Modelle für das Cu_B-Zentrum von CcO. $\text{L}^{\text{N}^3}\text{OR}$ ist ein dreizähliger Ligand, welcher eine kovalent gebundene Imidazol-Phenol-Einheit (R = H resp. Methoxybenzol R = CH₃) besitzt, die durch eine Ethylenbrücke mit dem 6-Methyl-2-pyridylamin-Teil verbunden ist. Auch der TMPA ähnliche vierzählige Ligand $\text{L}^{\text{N}^4}\text{OR}$ besitzt eine kovalent gebundene Imidazol-Phenol-Einheit (R = H resp. Methoxybenzol R = CH₃), welche durch eine Ethylenbrücke mit dem bis(2-pyridylmethyl)amin)-Teil verbunden ist.

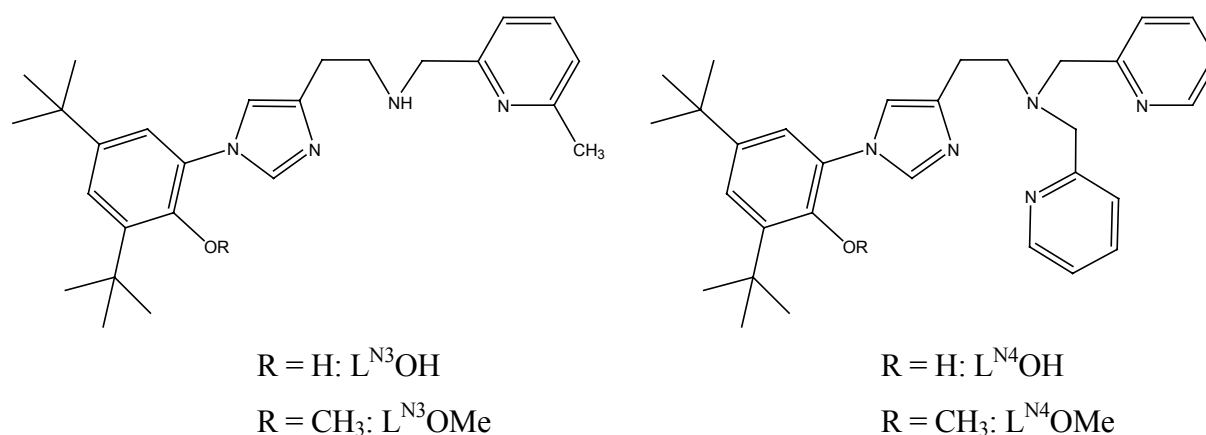


Abb. 1-21 Die CcO-Modell-Liganden $\text{L}^{\text{N}^3}\text{OR}$ und $\text{L}^{\text{N}^4}\text{OR}$

In der Literatur lassen sich nur wenige Modelle für die Imidazol-Phenol-Einheit finden^[192-198]. Karlins Liganden $L^{N3}OR$ und $L^{N4}OR$ sind die ersten, von denen Cu(I) oder Cu(II) Komplexe dargestellt wurden.

Studien schlagen für CcO Protonentransferketten vor, in denen das Wasserstoffatom von Tyrosin bei der Reduktion von Sauerstoff am Häm_{a3}-Cu_B-Zentrum beteiligt ist^[51, 53]. Von den kinetischen Untersuchungen der Oxygenierung der Kupferkomplexe der protonierten und methoxylierten Modell-Liganden und den Zerfallsreaktionen der gebildeten Kupfer(II)-Sauerstoff-Addukte erhofften wir uns nähere Informationen über die Rolle des phenolischen Wasserstoffatoms zu erhalten.

1.9 Literaturverzeichnis

- [1] *Der Brockhaus in einem Band*. 9. Auflage. **2002**. BI & F. A. Brockhaus AG: Mannheim.
- [2] Elstner, E.F., *Der Sauerstoff: Biochemie, Biologie, Medizin*. **1990**. BI - Wissenschaftsverlag: Mannheim, Wien, Zürich.
- [3] Niederhoffer, E.C., Timmons, J.H., Martell, A.E., *Chem. Rev.*, **1984**, 84, 137-203.
- [4] Liang, H.C., Dahan, M., Karlin, K.D., *Curr Opin Chem Biol*, **1999**, 3, 168-175.
- [5] Dickerson, R.E., Geis, I., *Hemoglobin: Structure, Function, Evolution, and Pathology*. **1983**. Pearson Benjamin Cummings: Menlo Park Calif.
- [6] Magnus, K.A., Tonthat, H., Carpenter, J.E., *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 727-735.
- [7] Cuff, M.E., Miller, K.I., van Holde, K.E., Hendrickson, W.A., *J. Mol. Biol.*, **1998**, 278, 855-870.
- [8] Karlin, K.D., et al., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1436-1451.
- [9] Solomon, E.I., Sundaram, U.M., Machonkin, T.E., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2563-2605.
- [10] Hazes, B., et al., *Protein Sci.*, **1993**, 2, 597-619.
- [11] Karlin, K.D., Tyeklar, Z., *Bioinorganic Chemistry of Copper*. **1993**. Chapman & Hall: New York. 506 pp.
- [12] Sorrell, T.N., *Tetrahedron*, **1989**, 45, 3-68.
- [13] Tyeklar, Z., Karlin, K.D., *Functional models for hemocyanin and copper monooxygenases*. Bioinorg. Chem. Copper, ed. Z. Tyeklar and K.D. Karlin. **1993**. Chapman & Hall: New York. 277-291.
- [14] Karlin, K.D., Tyeklar, Z., *Functional biomimics for copper proteins involved in reversible O₂-binding, substrate oxidation/oxygenation and nitrite reduction*. Advances in Inorganic Biochemistry. Vol. 9. **1994**. 123-172.
- [15] Kitajima, N., Morooka, Y., *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 737-757.
- [16] Kaim, W., Schwederski, B., *Bioanorganische Chemie: Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*. 3. Auflage. **2002**. Teubner: Stuttgart.
- [17] Kaim, W., Rall, J., *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **1996**, 35, 43-60.
- [18] Karlin, K.D., *Science*, **1993**, 261, 701-708.
- [19] Holm, R.H., Kennepohl, P., Solomon, E.I., *Chemical Reviews (Washington, D. C.)*, **1996**, 96, 2239-2314.
- [20] Solomon, E.I., Baldwin, M.J., Lowery, M.D., *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 521-542.
- [21] Valentine, J.S., et al., *Curr Opin Chem Biol*, **1998**, 2, 253-262.
- [22] Hart, P.J., et al., *Protein Sci.*, **1998**, 7, 545-555.
- [23] Sayre, L.M., Perry, G., Smith, M.A., *Curr Opin Chem Biol*, **1999**, 3, 220-225.
- [24] Bush, A.I., *Curr Opin Chem Biol*, **2000**, 4, 184-191.

- [25] Multhaupt, G., et al., *Science*, **1996**, 271, 1406-1409.
- [26] *Roche Lexikon Medizin*. 4. Auflage. **1999**. Urban & Fischer Verlag: München.
- [27] Kopf, M.-A., Karlin, K.D., *Models of copper enzymes and heme-copper oxidases*. Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes. **2000**. 309-362.
- [28] Blackman, A.G., Tolman, W.B., *Copper-dioxygen and copper-oxo species relevant to copper oxygenases and oxidases*. Metal-Oxo and Metal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations. Vol. 97. **2000**. 179-211.
- [29] Klinman, J.P., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2541-2561.
- [30] Solomon, E.I., et al., *Angew Chem Int Edit*, **2001**, 40, 4570-4590.
- [31] Karlin, K.D., Zuberbühler, A.D., *Formation, structure, and reactivity of copper dioxygen complexes*. Bioinorganic Catalysis (2nd Edition, Revised and Expanded). **1999**. 469-534.
- [32] Zhang, C.X., Liang, H.-C., Humphreys, K.J., Karlin, K.D., *Catalysis by Metal Complexes*, **2003**, 26, 79-121.
- [33] Magnus, K.A., et al., *Proteins*, **1994**, 19, 302-309.
- [34] Eipper, B.A., et al., *Biochemistry*, **1995**, 34, 2857-2865.
- [35] Prigge, S.T., et al., *Science (Washington, D. C.)*, **1997**, 278, 1300-1305.
- [36] Pegasova, T.V., et al., *Acta Crystallographica, Section D: Biological Crystallography*, **2003**, D59, 1459-1461.
- [37] Antorini, M., et al., *Biochimica et Biophysica Acta*, **2001**, 1594, 109-114.
- [38] Ducros, V., et al., *Acta Crystallographica, Section D: Biological Crystallography*, **1997**, D53, 605-607.
- [39] Messerschmidt, A., Luecke, H., Huber, R., *J. Mol. Biol.*, **1993**, 230, 997-1014.
- [40] Messerschmidt, A., et al., *Journal of Molecular Biology*, **1992**, 224, 179-205.
- [41] Zaitsev, V., et al., *Folding & Design*, **1996**, 1, S71.
- [42] Zaitseva, I., et al., *JBIC, Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **1996**, 1, 15-23.
- [43] Lindley, P.F., et al., *JBIC, Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **1997**, 2, 454-463.
- [44] Klabunde, T., Eicken, C., Sacchettini, J.C., Krebs, B., *Nat. Struct. Biol.*, **1998**, 5, 1084-1090.
- [45] Parsons, M.R., et al., *Structure*, **1995**, 3, 1171-1184.
- [46] Kumar, V., et al., *Structure*, **1996**, 4, 943-955.
- [47] Li, R., Klinman, J.P., Mathews, F.S., *Structure*, **1998**, 6, 293-307.
- [48] Wilmot, C.M., et al., *Science*, **1999**, 286, 1724-1728.
- [49] Ito, N., et al., *Novel thioether bond revealed by a 1.7 Å crystal structure of galactose oxidase*. Nature (London, United Kingdom). Vol. 350. **1991**. 87-90.

- [50] Ostermeier, C., Harrenga, A., Ermler, U., Michel, H., *P Natl Acad Sci USA*, **1997**, 94, 10547-10553.
- [51] Yoshikawa, S., et al., *Science*, **1998**, 280, 1723-1729.
- [52] Harrenga, A., Michel, H., *J. Biol. Chem.*, **1999**, 274, 33296-33299.
- [53] Soulimane, T., et al., *Embo J.*, **2000**, 19, 1766-1776.
- [54] Iwata, S., Ostermeier, C., Ludwig, B., Michel, H., *Nature (London)*, **1995**, 376, 660-669.
- [55] Tainer, J.A., Getzoff, E.D., Richardson, J.S., Richardson, D.C., *Nature (London, United Kingdom)*, **1983**, 306, 284-287.
- [56] Djinovic, K., et al., *J. Mol. Biol.*, **1992**, 225, 791-809.
- [57] Rypniewski, W.R., et al., *J. Mol. Biol.*, **1995**, 251, 282-296.
- [58] Springer, B.A., Sligar, S.G., Olson, J.S., Phillips, G.N., Jr., *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)*, **1994**, 94, 699-714.
- [59] Ferguson-Miller, S., Babcock, G.T., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2889-2907.
- [60] Chan, S.I., Li, P.M., *Biochemistry*, **1990**, 29, 1-12.
- [61] Tsukihara, T., et al., *Science*, **1996**, 272, 1136-1144.
- [62] Michel, H., *P Natl Acad Sci USA*, **1998**, 95, 12819-12824.
- [63] Carr, H.S., Winge, D.R., *Accounts Chem. Res.*, **2003**, 36, 309-316.
- [64] Fox, S., Karlin, K.D., *Active Oxygen in Biochemistry: Dioxygen reactivity in copper proteins and complexes*. Structure Energetics and Reactivity in Chemistry Series, ed. J.S. Valentine, et al. Vol. 3. **1995**. Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall: Glasgow. 188-231.
- [65] Decker, H., Dillinger, R., Tucek, F., *Angew Chem Int Edit*, **2000**, 39, 1591-1595.
- [66] Hyman, M.R., Arp, D.J., *J. Biol. Chem.*, **1992**, 267, 1534-1545.
- [67] Lippai, I., Speier, G., Huttner, G., Zsolnai, L., *Chemical Communications (Cambridge)*, **1997**, 741-742.
- [68] Messerschmidt, A., *Adv. Inorg. Chem.*, **1994**, 40, 121-185.
- [69] George, S.D., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5757-5767.
- [70] Arcangeli, C., Bizzarri, A.R., Cannistraro, S., *Biophysical Chemistry*, **2001**, 90, 45-56.
- [71] Dooley, D.M., et al., *Nature*, **1991**, 349, 262-264.
- [72] Bertini, I., Mangani, S., Viezzoli, M.S., *Adv. Inorg. Chem.*, **1998**, 45, 127-250.
- [73] Fridovich, I., *J. Biol. Chem.*, **1997**, 272, 18515-18517.
- [74] Jitsukawa, K., et al., *Inorg Chim Acta*, **2001**, 324, 108-116.
- [75] Michel, H., Behr, J., Harrenga, A., Kannt, A., *Annu. Rev. Biophys. Biomolec. Struct.*, **1998**, 27, 329-356.

- [76] Blackburn, N.J., et al., *Biochemistry*, **1994**, 33, 10401-10407.
- [77] Hill, B.C., *J. Biol. Chem.*, **1991**, 266, 2219-2226.
- [78] Richter, O.M.H., Ludwig, B., *Reviews of Physiology, Biochemistry and Pharmacology*, **2003**, 147, 47-74.
- [79] Buse, G., et al., *Protein Sci.*, **1999**, 8, 985-990.
- [80] Hellwig, P., et al., *Biochemistry*, **2002**, 41, 9116-9125.
- [81] Das, T.K., et al., *Biochemistry*, **1998**, 37, 14471-14476.
- [82] Pinakoulaki, E., Pfitzner, U., Ludwig, B., Varotsis, C., *J. Biol. Chem.*, **2002**, 277, 13563-13568.
- [83] Karlin, K.D., Tyeklar, Z., Zuberbühler, A.D., *Formation, structure and reactivity of copper dioxygen complexes, in bioinorganic catalysis.*, ed. J. Reedijk. **1993**. Marcel Dekker, Inc.: New York. 261-315.
- [84] Itoh, S., Fukuzumi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2002**, 75, 2081-2095.
- [85] Solomon, E.I., Hemming, B.L., Root, D.E., *Bioinorganic Chemistry of Copper*, ed. K.D. Karlin and Z. Tyeklar. **1993**. Chapman & Hall: New York. 3-20.
- [86] Jacobson, R.R., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3690-3692.
- [87] CCDC, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/prods/mercury/index.html>, **2002**.
- [88] Tyeklar, Z., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2677-2689.
- [89] Baldwin, M.J., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8671-8679.
- [90] Karlin, K.D., Kaderli, S., Zuberbühler, A.D., *Accounts Chem. Res.*, **1997**, 30, 139-147.
- [91] Karlin, K.D., Tolman, W.B., Kaderli, S., Zuberbühler, A.D., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **1997**, 117, 215-222.
- [92] Karlin, K.D., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9506-9514.
- [93] Lee, D.H., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 12498-12513.
- [94] Karlin, K.D., Lee, D.H., Kaderli, S., Zuberbühler, A.D., *Chem. Commun.*, **1997**, 475-476.
- [95] Zhang, C.X., et al., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1807-1824.
- [96] Humphreys, K.J., Karlin, K.D., Rokita, S.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6009-6019.
- [97] Humphreys, K.J., Johnson, A.E., Karlin, K.D., Rokita, S.E., *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2002**, 7, 835-842.
- [98] Kitajima, N., et al., *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, **1988**, 151-152.
- [99] Kitajima, N., Fujisawa, K., Morooka, Y., Toriumi, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8975-8976.
- [100] Kitajima, N., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1277-1291.
- [101] Fujisawa, K., Tanaka, M., Moro-oka, Y., Kitajima, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 12079-12080.

- [102] Harata, M., Jitsukawa, K., Masuda, H., Einaga, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 10817.
- [103] Berreau, L.M., et al., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6339-6342.
- [104] Tolman, W.B., *Accounts Chem. Res.*, **1997**, 30, 227-237.
- [105] Halfen, J.A., et al., *Science*, **1996**, 271, 1397-1400.
- [106] Mahapatra, S., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11555-11574.
- [107] Mahapatra, S., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9785-9786.
- [108] Que, L., Tolman, W.B., *Angew Chem Int Edit*, **2002**, 41, 1114-1137.
- [109] Wieghardt, K., *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **1989**, 28, 1153-1172.
- [110] Yachandra, V.K., et al., *Science*, **1993**, 260, 675-679.
- [111] Zang, Y., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 1169-1170.
- [112] Cahoy, J., Holland, P.L., Tolman, W.B., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2161-2168.
- [113] Mahapatra, S., et al., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 6343-6356.
- [114] Mahapatra, S., et al., *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **1997**, 36, 130-133.
- [115] Mahapatra, S., Halfen, J.A., Tolman, W.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11575-11586.
- [116] *Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry*. 2nd ed., ed. P.R. Ortiz de Montellano. **1995**. Plenum Press: New York.
- [117] Yachandra, V.K., Sauer, K., Klein, M.P., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2927.
- [118] Wei, N., et al., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1953-1965.
- [119] Kitajima, N., *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, 39, 1-77.
- [120] Karlin, K.D., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1324-1336.
- [121] Cruse, R.W., Kaderli, S., Karlin, K.D., Zuberbühler, A.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6882-6883.
- [122] Sanyal, I., et al., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4322-4332.
- [123] Karlin, K.D., Haka, M.S., Cruse, R.W., Gultneh, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 5828-5829.
- [124] Vollhardt, K.P.C., *Organische Chemie*. 1. korrigierter Nachdruck. **1990**. VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, Basel, Cambridge, New York. 894-895.
- [125] Pidcock, E., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1299-1308.
- [126] Karlin, K.D., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 1196-1207.
- [127] Liang, H.C., et al., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 5884-5894.
- [128] Jung, B., Karlin, K.D., Zuberbühler, A.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3763-3764.
- [129] Obias, H.V., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 12960-12961.

- [130] Becker, M., et al., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1989-1995.
- [131] Pidcock, E., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1870-1878.
- [132] Blackburn, N.J., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 4263-4272.
- [133] Holland, P.L., Tolman, W.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 7270.
- [134] Spencer, D.J.E., et al., *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6307-6321.
- [135] Spencer, D.J.E., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 2108-2109.
- [136] Aboelella, N.W., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10660-10661.
- [137] Egan, J.W.J., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2445.
- [138] Zhang, X., Loppnow, G.R., McDonald, R., Takats, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7828.
- [139] Qin, K., Incarvito, C.D., Rheingold, A.L., Theopold, K.H., *Angewandte Chemie, International Edition*, **2002**, 41, 2333.
- [140] Cramer, C.J., Tolman, W.B., Theopold, K.H., Rheingold, A.L., *P Natl Acad Sci USA*, **2003**, 100, 3635-3640.
- [141] Gubelmann, M.H., Williams, A.F., *Struct. Bonding*. Vol. 55. **1983**: Berlin. 1.
- [142] Schindler, S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2311-2326.
- [143] Schatz, M., et al., *Dalton T*, **2003**, 1480-1487.
- [144] Weitzer, M., et al., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1800-1806.
- [145] Weitzer, M., et al., *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, **2002**, 686-694.
- [146] Schatz, M., et al., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2312-2322.
- [147] Cole, A.P., et al., *Science*, **1996**, 273, 1848-1850.
- [148] Stack, T.D.P., *Dalton T*, **2003**, 1881-1889.
- [149] Mahadevan, V., Henson, M.J., Solomon, E.I., Stack, T.D.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10249-10250.
- [150] Mahadevan, V., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11996-11997.
- [151] Holland, P.L., Tolman, W.B., *Coordin Chem Rev*, **1999**, 192, 855-869.
- [152] Reim, J., Krebs, B., *Angewandte Chemie*, **1994**, 106, 2040-2041, (See also *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, 2033(2019), 1969-2071).
- [153] Koder, M., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 11006-11007.
- [154] Hayashi, H., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2124-2125.
- [155] Hu, Z.B., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3556-3557.
- [156] Wilkins, R.G., *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*. 2nd. **1991**. VCH: Weinheim, New York, Basel, Cambridge.

- [157] Gomez-Hens, A., Perez-Bendito, D., *The stopped-flow technique in analytical chemistry*. Analytica Chimica Acta. Vol. 242. **1991**. 147-177.
- [158] Tanaka, T., *Journal of Information Recording Materials*, **1990**, 18, 249-261.
- [159] Atkins, P.W., *Physical Chemistry*. 5th. **1994**. Oxford University Press: Oxford, Melbourne, Tokyo.
- [160] Hiromi, K., *Methods of Biochemical Analysis*, **1980**, 26, 137-164.
- [161] Gibson, Q.H., *Discussions of the Faraday Society*, **1954**, No. 17, 137-139.
- [162] Gibson, Q.H., Milnes, L., *Biochemical Journal*, **1964**, 91, 161-171.
- [163] Wedler, G., *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 4te. **1997**. Wiley-VCH: Weinheim.
- [164] Auld, D.S., *Methods in Enzymology*, **1979**, 61, 318-335.
- [165] Quack, M., *Molekulare Thermodynamik und Kinetik / Teil 1: Chemische Reaktionskinetik*. **1986**. Verlag der Fachvereine Zürich: Zürich.
- [166] Hammes, G.G., *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, Part 2 : Investigation of Elementary Reaction Steps in Solution and Very Fast Reactions*. Techniques of Chemistry, ed. G.G. Hammes. Vol. 6. **1974**. John Wiley & Sons: NY. 147.
- [167] Chance, B.B., *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, Part 2 : Investigation of Elementary Reaction Steps in Solution and Very Fast Reactions*. Techniques of Chemistry, ed. G.G. Hammes. Vol. 6. **1974**. John Wiley & Sons: NY. 5.
- [168] Knoche, W., *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, Part 2 : Investigation of Elementary Reaction Steps in Solution and Very Fast Reactions*. Techniques of Chemistry, ed. G.G. Hammes. Vol. 6. **1974**. John Wiley & Sons: NY. 187.
- [169] Wu, C.-H., Lin, C.-F., Lo, S.-L., Yasunaga, T., *Proceedings of the National Science Council, Republic of China, Part A: Physical Science and Engineering*, **1999**, 23, 466-478.
- [170] Hägele, G., Varbanov, S., Ollig, J., Kropp, H.W., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1994**, 620, 914-920.
- [171] Bevington, P.R., *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science*. **1969**. McGraw-Hill: N.Y. 204-206.
- [172] Malinowski, E.R., *Factor Analysis in Chemistry*. 2. **1991**. John Wiley & Sons: NY, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- [173] Gampp, H., Maeder, M., Meyer, C.J., Zuberbühler, A.D., *Talanta*, **1985**, 32, 95-101.
- [174] Gampp, H., Maeder, M., Meyer, C.J., Zuberbühler, A.D., *Talanta*, **1985**, 32, 257-264.
- [175] Gampp, H., Maeder, M., Meyer, C.J., Zuberbühler, A.D., *Talanta*, **1986**, 33, 943-951.
- [176] Gampp, H., Maeder, M., Meyer, C.J., Zuberbühler, A.D., *Talanta*, **1985**, 32, 1133-1139.
- [177] Maeder, M., Zuberbuehler, A.D., *Anal. Chem.*, **1990**, 62, 2220-2224.
- [178] Dyson, R.M., et al., *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 353, 381-393.

- [179] Frank, I.E., Kowalski, B.R., *Anal. Chim. Acta*, **1985**, 167, 51-63.
- [180] Booksh, K.S., *Chemometric Methods in Process Analysis*. Encyclopedia of Analytical Chemistry, ed. M.R. A. **2000**. John Wiley & Sons: Chichester. 8145-8169.
- [181] Brown, S.D., Blank, T.B., Sum, S.T., Weyer, L.G., *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 315R-359R.
- [182] Brown, S.D., Sum, S.T., Despagne, F., Lavine, B.K., *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 21-61.
- [183] Wise, B.M., Kowalski, B.R., *Process chemometrics*. Process Analytical Chemistry. **1995**. 259-312.
- [184] Estienne, F., Vander Heyden, Y., Massart, D.L., *Chimia*, **2001**, 55, 70-80.
- [185] Wold, S., *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **1995**, 30, 109-115.
- [186] Thurston, T.J., Brereton, R.G., Foord, D.J., Escott, R.E.A., *J. Chemometrics*, **2003**, 17, 313-322.
- [187] Karlin, K.D., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5868-5870.
- [188] Galliker, B., et al., *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, 86, 228-228.
- [189] *unveröffentlichte Ergebnisse von Hong aus der Arbeitsgruppe von Prof. Karlin.*
- [190] Weitzer, M., *Dissertation*, **2003**. Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Alexander Universität, Erlangen–Nürnberg.
- [191] Kamaraj, K., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6028-6029.
- [192] Aki, M., et al., *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 3436-3444.
- [193] Collman, J.P., Wang, Z., Zhong, M., Zeng, L., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 8, 1217-1222.
- [194] Elliott, G.I., Konopelski, J.P., *Org Lett*, **2000**, 2, 3055-3057.
- [195] Naruta, Y., et al., *Acta Crystallographica Section E*, **2001**, 57, 550-552.
- [196] Tomson, F., et al., *Biochemistry*, **2002**, 41, 14383-14390.
- [197] McCauley, K.M., Vrtis, J.M., Dupont, J., van der Donk, W.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2403-2404.
- [198] Cappuccio, J.A., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 1750-1760.

2. Experimenteller Teil

2.1 Messgeräte und experimenteller Aufbau

Die kinetischen Experimente dieser Arbeit beinhalten Multiwavelength- und Singlewavelength-Messungen. Das Canterbury Tieftemperatur-stopped-flow-Modul SFL-21, eingebaut in eine Hitech SF-3L Einheit, steht im Mittelpunkt beider experimenteller Aufbauten. Die peripheren Geräte unterscheiden sich je nach Messmethode und werden im folgenden mit ihren Kenndaten vorgestellt. Zwei Skizzen sollen den jeweiligen Messaufbau und die darin vorkommenden Kreisläufe und Signalwege visualisieren. Die in den Skizzen gekennzeichneten Geräte werden tabellarisch aufgeführt und im Text näher erläutert. Die Messmethoden und die Darstellung der Kupfer(I)-Komplexlösungen und Sauerstofflösungen werden ausführlich beschrieben.

2.1.1 Geräte für Multiwavelength-Messungen

- *Canterbury* Tieftemperatur-stopped-flow-Modul SFL-21 mit 2 mm Messküvette eingebaut in *eine Nortech Laboratories LTD (Hi-Tech Scientific)* SF-3L Einheit
- *J & M* TIDAS-MMS/16 VIS/500 Diodenarray UV-Vis Spektrophotometer (256 Dioden, 300-1100 nm Wellenlängenbereich, 0.8 ms minimale Integrationszeit) und *J & M* TIDAS-16 HQ/ UV-Vis 512/16B Diodenarray UV-Vis Spektrophotometer (507 Dioden, 300-720 nm Wellenlängenbereich, 1.3 ms minimale Integrationszeit)
- *Zeiss* CLH 111 Halogenlampengehäuse mit einer *Osram* XENOPHOT[®] Halogenlampe HLX 64610 (12V/50W)
- *Intel* Pentium Computer mit Schnittstellenkarte und *J & M* Steuerungs- und Datenaquisitions-Software KINSPEC 2.30 (Aufnahme von bis zu 256 kompletten Spektren in bis zu vier verschiedenen Zeitbasen)
- *Volpi* Quarzglas Faserbündellichtleiter
- *MKS* Gasflussregler Typ 1179A (200 und 500 sccm N₂) mit *MKS* Betriebsgerät Typ PR 4000S

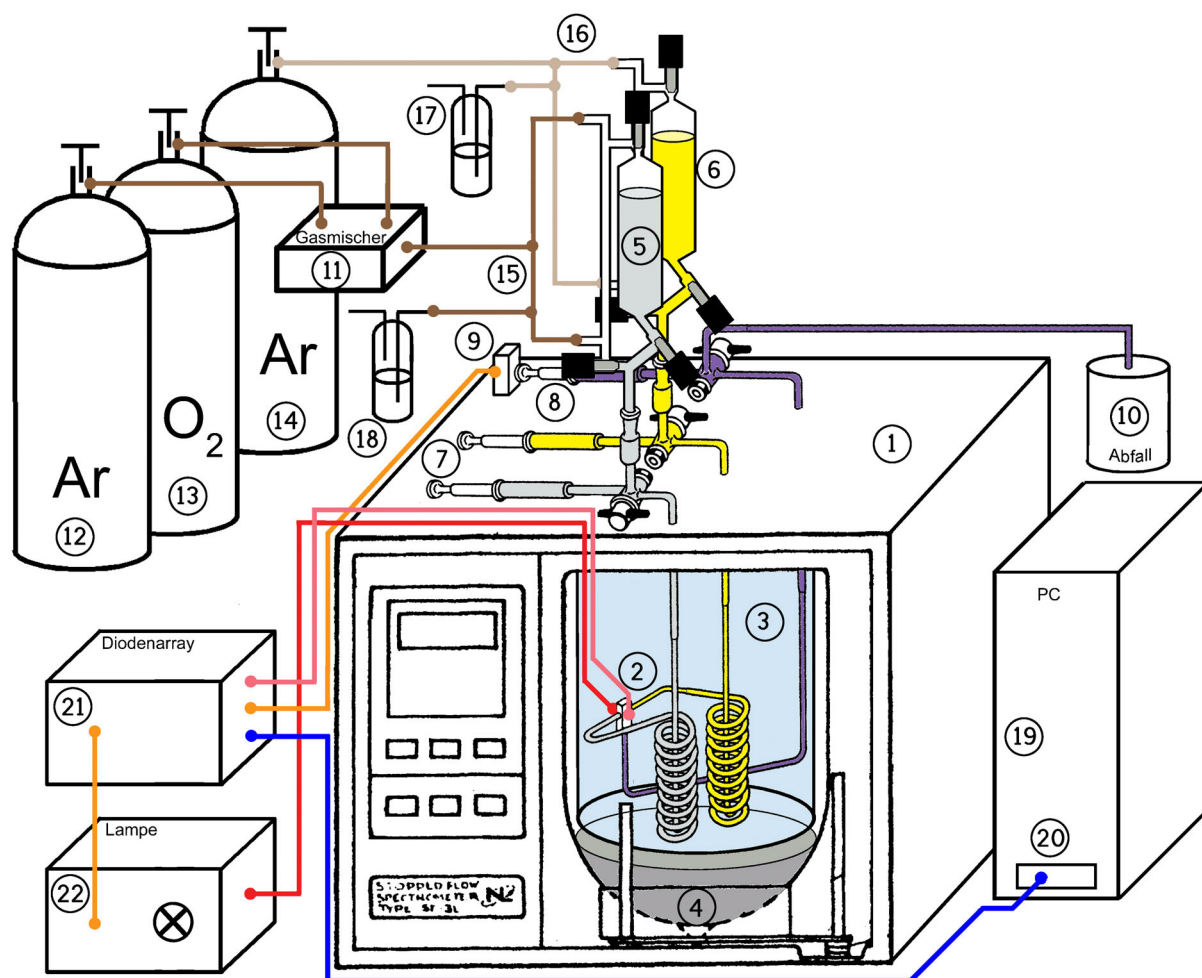


Abb. 2-1 Apparativer Aufbau des Multiwavelength Tieftemperatur-stopped-flow Geräts (Details: siehe Gerätebezeichnungen)

Kreisläufe und Signalwege bei der Multiwavelength-Messmethode (vgl. Abb. 2-1):

Optischer Signalweg via Faserbündellichtleiter (rot):

Polychromatisches Licht aus der Halogenlampe (22) durchquert die Messzelle (2) und wird im J&M TIDAS UV-Vis Diodenarray Spektrophotometer analysiert.

Elektrische Datenübertragung (blau):

Datenkabel für die gegenseitige Kommunikation zwischen Diodenarray-Spektrometer (21) und Interface-Karte (20) des Pentium PC (19). Nebst Steuerdaten werden hauptsächlich Messdaten auf den Computer übertragen.

Triggersignal (orange):

Der Stempel der gefüllten Triggerspritze (8) gibt bei Berührung mit dem Kontaktschalter (9) das Signal zum Start der Messdatenerfassung mit dem Spektrometer (21) und zum Öffnen des Shutters der Lampe (22).

Gasströme (braun):

Durch stetige Begasung im Gegenstrom (15) mit einem Sauerstoff-Argon-Gemisch kann die Sättigungskonzentration der Sauerstoffreferenzlösung im Gefäß (5) auch während einer längeren Messserie aufrechterhalten werden. Durch die Begasung (16) der Kupfer(I)-Komplexlösung (6) mit reinem Argon wird deren Oxidation durch Luftsauerstoff verhindert.

Bezeichnungen der Komponenten des Tieftemperatur-stopped-flow-Geräts (vgl. Abb. 2-1) für Multiwavelength-Messungen:

- (1) Canterbury Tieftemperatur-stopped-flow-Modul SFL-21 mit 2 mm Messküvette (Modul bestehend aus: 2, 3, 7 und 8) eingebaut in eine Hitech SF-3L Einheit
- (2) Messküvette aus Quarzglas mit einer optischen Weglänge von 2 mm
- (3) "Pyrex"-Glaszylinder gefüllt mit Ethanol zur Thermostatisierung der spiralförmigen Zuleitungen und der Messküvette mittels Temperatursonde, 500W Heizstab, Rührwerk und flüssigem Stickstoff.
- (4) Dewar mit flüssigem Stickstoff zum Abkühlen und Thermostatisieren des Ethanol in Glaszylinder (3). Maximale Füllhöhe: bis zum Boden von Glaszylinder (3)
- (5) Vorratsgefäß für Referenzlösung
- (6) Vorratsgefäß für Cu(I)-Komplexlösung
- (7) Druckvorrichtung in Form von 2 ml Vorratsspritzen mit welcher Referenz- und Komplexlösung in die Messzelle gepresst werden können.
- (8) 2 ml Triggerspritze
- (9) Kontaktschalter, gibt bei Kontakt mit Stempel der Triggerspritze das Signal zur Spektrenaufnahme und zum Öffnen des Shutters der Halogenlampe ab
- (10) Lösungsmittelauffangbehälter
- (11) Gasflussregler mit Betriebsgerät zur Herstellung von Sauerstoff-Argon-Gemischen beliebiger Konzentrationsanteile
- (12) Argon Druckflasche (Qualität: 48)
- (13) Sauerstoff Druckflasche (Qualität: 55)
- (14) Argon Druckflasche (Qualität: 48)
- (15) Begasungssystem für Sauerstoffreferenzlösung

- (16) Begasungssystem im Gegenstrom für Kupfer(I)-Komplexlösung
- (17) Gaswaschflasche
- (18) Gaswaschflasche
- (19) Pentium PC mit Steuerungs- und Datenaquisitions-Software KINSPEC 2.30
- (20) Schnittstellenkarte zu J&M Diodenarray UV-Vis Spektrophotometer
- (21) J & M TIDAS Diodenarray UV-Vis Spektrophotometer
- (22) Zeiss CLH 111 Halogenlampengehäuse mit einer Osram XENOPHOT® Halogenlampe

2.1.2 Geräte für Singlewavelength-Messungen

- *Canterbury* Tieftemperatur-stopped-flow-Modul SFL-21 mit 2 mm Messküvette eingebaut in eine *Nortech Laboratories LTD (Hi-Tech Scientific)* SF-3L Einheit
- *Oriel* 77200 Asymmetrischer Czerny-Turner-Monochromator (250 mm Brennweite, F/4.4 Öffnungsverhältnis) mit *Oriel* 77233 Plan-Gitter (350 nm Blaze, 200-1200 nm, 1200 l/mm)
- *Oriel* 77341 Photomultiplier-Röhre (185 - 870 nm Wellenlängenbereich)
- *Oriel* 70705 Hochspannungsversorgung für Photomultiplier-Röhre (Hochspannung zwischen - 200 V und + 2000 V stufenlos regelbar)
- *Oriel* 70710 Transimpedanzvorverstärker (Verstärkungsfaktor in 6 Stufen wählbar von 10 kV/A - 1 GV/A mit dreistufiger Rauschunterdrückung)
- +/- 15 V Gleichspannungsnetzteil für Transimpedanzvorverstärker (Eigenbau)
- *Volpi* Intralux® DC 1100 Kaltlichtquelle mit Halogenlampe
- *Intel* Pentium 166 Computer mit *National Instruments* Lab-PC+ Schnittstellenkarte (A/D-Wandler) und *National Instruments* LabVIEW 5.0 Software
- *Volpi* Quarzglas Faserbündellichtleiter
- *MKS* Gasflussregler Typ 1179A (200 und 500 sccm N₂) mit *MKS* Betriebsgerät Typ PR 4000S

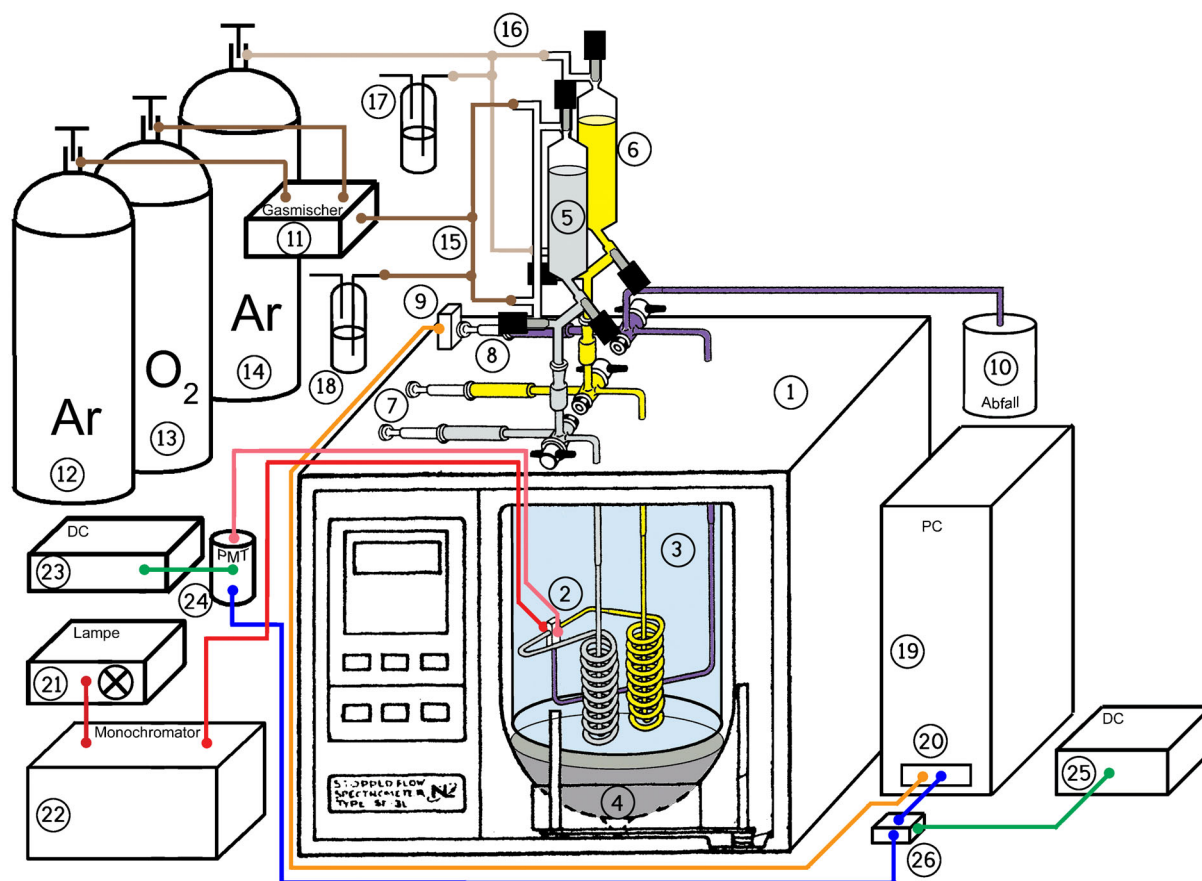


Abb. 2-2 Apparativer Aufbau des Singlewavelength Tieftemperatur-stopped-flow Geräts (Details: siehe Text)

Kreisläufe und Signalwege bei der Singlewavelength-Messmethode (vgl. Abb. 2-2):

Optischer Signalweg via Faserbündellichtleiter (rot):

Aus dem polychromatischem Licht der Halogenlampe (21) wird, bei Durchgang durch den Czerny-Turner-Monochromator (22), monochromatisches Licht z.B. der Wellenlänge 361 nm (UN) resp. 470 nm (N5') erzeugt. Dieses durchquert die Messzelle (2) und trifft dann auf die photosensitive Schicht der Fotomultiplerröhre (Photomultiplier Tube = PMT; 24) auf welcher die Umwandlung von Photonen zu einem messbaren Strom erfolgt^[1].

Elektrische Datenübertragung (blau):

Der Strom aus der PMT (24) fließt in den Impedanzwandler (26) wo er in eine Spannung umgewandelt wird, welche in die *National Instruments* Lab-PC+ Schnittstellenkarte (A/D-Wandler; 20) des Pentium PC's mit der Steuerungs- und Datenaquisitions-Software *National Instruments* LabVIEW 5.0 Software

Triggersignal (orange):

Der Stempel der gefüllten Triggerspritze (8) gibt bei Berührung mit dem Kontaktschalter (9) das Signal zum Start der Messdatenerfassung mit dem Spektrometer (21). Die Intralux[®] Halogenlampe bleibt stets eingeschaltet und verfügt über keinen Shutter.

Gasströme (braun):

siehe Kreisläufe und Signalwege bei der Multiwavelength-Methode

Bezeichnungen der Komponenten des Tieftemperatur-stopped-flow-Geräts (vgl. Abb. 2-2) für Singlewavelength-Messungen:

- Geräte (1) bis (18) siehe Multiwavelength-Gerätebezeichnungen
- (19) Pentium PC mit *National Instruments* Steuerungs- und Datenaquisitions-Software LabVIEW 5.0
- (20) *National Instruments* Lab-PC+ Schnittstellenkarte (A/D-Wandler)
- (21) *Volpi* Intralux[®] DC 1100 Kaltlichtquelle mit Halogenlampe
- (22) *Oriel* 77200 Asymmetrischer Czerny-Turner-Monochromator
- (23) *Oriel* 70705 Hochspannungsversorgung für Photomultiplier-Röhre
- (24) *Oriel* 77341 Photomultiplier-Röhre
- (25) +/- 15 V Gleichspannungsnetzteil für Transimpedanzvorverstärker (Eigenbau)
- (26) *Oriel* 70710 Transimpedanzvorverstärker

2.2 Reagenzien**2.2.1 Lösungsmittel und deren Aufbereitung**

Für die vorliegende Arbeit wurden zur Herstellung der Sauerstoff- und Kupfer(I)-Komplexlösungen die Lösungsmittel Methylenchlorid, Tetrahydrofuran und Propionitril benötigt.

In den Zielsetzungen zu dieser Dissertation (Kapitel 1.8), am Ende der Einleitung wurde erwähnt, dass Oxygenierungsreaktionen mit den Cu(I)-Komplexen von sechs Liganden durchgeführt wurden. Diese Liganden tragen die Bezeichnungen: UN, N5', L^{N3}OH, L^{N4}OH, TMPA und Me₆tren und auf deren Herkunft wird in Kapitel 2.2.2 eingegangen.

Methylenchlorid wurde in den UN, N5' sowie $L^{N^3}OH$ -Systemen, Tetrahydrofuran beim $L^{N^4}OH$ -System und Propionitril bei den TMPA sowie Me₆tren-Systemen verwendet.

Die Lösungsmittel wurden folgendermassen aufbereitet:

Methylenchlorid^[2] (Merck, "UVASOL[®]", Sdp. = 39.6°C, Smp. = -94.92°C) wurde über Calciumhydrid unter Argon in einer Destillationsapparatur zum Rückfluss erhitzt und aufbewahrt. Direkt vor Gebrauch wurde Methylenchlorid jeweils unter Argon abdestilliert^[3].

Tetrahydrofuran^[2] (Fluka, "puriss", Sdp. = 65.965°C, Smp. = -108.39°C) wurde über Natrium unter Argon mit Benzophenon (H₂O/O₂-Indikator) zum Rückfluss erhitzt und aufbewahrt. Direkt vor Gebrauch wurde Tetrahydrofuran aus der blau-violetten Lösung unter Argon abdestilliert^[4].

Propionitril^[5] (Merck, "zur Synthese", Sdp. = 97°C, Smp. = -92°C) wurde über Phosphorpentoxid vorgetrocknet und danach fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion wurde über Calciumhydrid unter Argon aufbewahrt und direkt vor Gebrauch unter Argon abdestilliert^[3].

2.2.2 Kupfer(I)-Komplexe, Liganden und Kupfersalze

Für die kinetischen Tieftemperaturstudien eines Systems mit dem Stopped-flow-Gerät wurde jeweils pro Messserie eine Ampulle mit Kupfer(I)-Komplex benötigt. Die Kupfer(I)-Komplexe von UN, N5', TMPA, $L^{N^3}OH$ und $L^{N^4}OH$ (siehe Kapitel 1.8) stammen aus der Arbeitsgruppe von Karlin (Johns Hopkins University Baltimore (USA)) und wurden dort unter Stickstoffatmosphäre portionenweise in gasdichten Glasampullen zum Versand eingeschmolzen.

Der Me₆tren-Ligand und das Kupfer(I)-Salz $[Cu^I(CH_3CN)_4]ClO_4$ wurden von Weitzer aus der Arbeitsgruppe von Schindler hergestellt^[6].

2.2.3 Gase

Zur Sättigung und für die Messungen wurden für die Sauerstofflösungen die Gase Argon und Sauerstoff benötigt. Zur Herstellung und während den Messungen wurde für die Kupfer(I)-

Komplexlösungen Argon benötigt. Die Kupfer(I)-Komplexlösungen wurden in einer Glove-Box unter Stickstoffatmosphäre hergestellt. Die Gase wurden von der Firma Carbagaz bezogen.

2.3 Herstellung der Sauerstofflösungen und Sauerstofflöslichkeit

Am Tag der Messung wurde das benötigte Lösungsmittel in der Destillationsapparatur, in welcher es gemäss Kapitel 2.2 aufbewahrt wurde, während einer halben Stunde zum Rückfluss erhitzt und danach gesammelt. Nach Überführen in ein im Trockenschrank ausgeheiztes und mit Argon gespültes Vorratsgefäss, wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur während mindestens 35 Minuten entweder mit reinem Sauerstoff oder einem Gemisch aus Sauerstoff und Argon gesättigt. Das Gemisch wurde mit Hilfe zweier MKS Gasflussregler Typ 1179A (200 und 500 sccm N₂) mit dazugehörendem MKS Betriebsgerät Typ PR 4000S hergestellt. Nach Beendigung des Sättigungsvorgangs, liess man die Gefässe auf Raumtemperatur erwärmen und schüttelte sie dann kräftig. Den Überdruck im Gefäss liess man, durch rasches Öffnen und Schliessen eines Stopfens, entweichen.

Sowohl die Sauerstoffkonzentration des Lösungsmittels im Gefäss nach der Sättigung mit einem Sauerstoff-Argon-Gemisch, als auch die einzustellende Flussrate von Sauerstoff zum Erreichen einer bestimmten Sauerstoffkonzentration in der Lösung, lassen sich mit Gl. 2-1 und Gl. 2-2 berechnen:

$$[\text{O}_2]_{\text{Gefäss}} (\text{mol/L}) = \frac{\text{Fluss O}_2 (\text{ml/min})}{\text{Fluss O}_2 (\text{ml/min}) + \text{Fluss Ar} (\text{ml/min})} [\text{O}_2]_{\text{Vollsättigung}} (\text{mol/L}) \quad \text{Gl. 2-1}$$

$$\text{Fluss O}_2 (\text{ml/min}) = \frac{[\text{O}_2]_{\text{Gefäss}} (\text{mol/L})}{[\text{O}_2]_{\text{Vollsättigung}} (\text{mol/L}) - [\text{O}_2]_{\text{Gefäss}} (\text{mol/L})} \text{Fluss Ar} (\text{ml/min}) \quad \text{Gl. 2-2}$$

Die Flussraten von Sauerstoff und ev. Argon wurden jeweils ca. 20 Minuten vor Sättigungsbeginn am kalibrierten Betriebsgerät eingestellt. Es gilt zu beachten, dass die Konzentrationen im Gefäss jeweils doppelt so gross sind, wie die massgebenden Konzentrationen in der Messküvette.

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Sauerstoff in den verwendeten organischen Lösungsmitteln wurden in der Arbeitsgruppe Zuberbühler diverse manometrische Messungen und Messungen mit der Clark-Elektrode durchgeführt. Auf Grund grosser Abweichungen zwischen dem gruppeninternen Messwert^[7] ($6.6 \cdot 10^{-3}$ M) und dem einzig verfügbaren

Literaturwert^[8, 9] ($1.01 \cdot 10^{-2}$ M) für die Sauerstofflöslichkeit in Tetrahydrofuran, wurde eine externe Messung in Auftrag gegeben, welche eine Sauerstofflöslichkeit von $8.07 \cdot 10^{-3}$ M ergab^[10] und somit in der Mitte der beiden früheren Werte liegt.

Die Sauerstoffsättigungskonzentrationen der verwendeten Lösungsmittel betragen:

Propionitril, 298K ^[11] :	$[O_2]_{\text{Vollsättigung}} = 8.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
Methylenchlorid, 298K ^[12] :	$[O_2]_{\text{Vollsättigung}} = 3.79 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
Tetrahydrofuran, 298K ^[10] :	$[O_2]_{\text{Vollsättigung}} = 8.07 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

2.4 Herstellung der Kupfer(I)-Komplexlösungen

Der Kupfer(I)-Komplex lag in einer eingeschmolzenen Ampulle vor. Am Tag der Messung wurde das für die Herstellung der Komplexlösung benötigte Lösungsmittel abdestilliert. Nach Überführen in ein zuvor im Trockenschrank bei 120°C ausgeheiztes, mit Argon gespültes und gewogenes Vorratsgefäß, wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur während mindestens 25 Minuten durch Einleiten von Argon entgast. Die Herstellung der Kupfer(I)-Komplexlösung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre in einer Glove-Box. Dazu wurden die zuvor gewogene und äußerlich mit Aceton gereinigte Glasampulle mit dem Kupfer(I)-Komplex, das zuvor gewogene Vorratsgefäß mit dem entgasten Lösungsmittel, sowie direkt aus dem Trockenschrank zwei Bechergläser, ein Trichter und eine Pasteurpipette in die Glove-Box eingeschleust. Dort wurde ein Teil des Lösungsmittels in die zwei Bechergläser überführt, die Ampulle gebrochen, ihr Inhalt vollständig in eines der Bechergläser überführt und aufgelöst. Konnte dabei die typisch hellgelbe Farbe der Kupfer(I)-Komplexlösung beobachtet werden, so war dies ein erstes Indiz für die Abwesenheit von Sauerstoff. In Gegenwart von Sauerstoff hätte die Lösung einen unerwünschten Grünstich aufgewiesen. Die Komplexlösung wurde durch mehrmaliges Spülen mit Lösungsmittel aus dem zweiten Becherglas vollständig ins Vorratsgefäß überführt und dieses bis zur gewünschten Marke aufgefüllt. Nach dem Ausschleusen des Vorratsgefäßes wurde es erneut gewogen und die Kupfer(I)-Komplekonzentration mit Hilfe des zuvor bestimmten Leergewichts des Gefäßes und des Leergewichts der Ampulle berechnet. Die Kupfer(I)-Komplexlösung konnte danach auf das Stopped-flow-Gerät aufgesetzt (siehe Kapitel 2.7) und zusammen mit der Sauerstofflösung (Herstellung siehe Kapitel 2.3) für die Messungen verwendet werden.

2.5 Herstellung der Messlösungen für die TMPA- und Me₆tren-Systeme

Je nach Art des Gegenions werden die Synthese und Isolierung eines reinen Kupfer(I)-Me₆tren-Komplexes durch Disproportionierung in den Kupfer(II)-Me₆tren-Komplex und elementares Kupfer erschwert oder sogar verunmöglicht^[13]. Für Stopped-flow-Messungen kommt daher nur die in situ Herstellung einer Kupfer(I)-Me₆tren-Lösung in Frage.

Im zweiten Projekt dieser Dissertation sollte u.a. der Einfluss von überschüssigem Kupfer(I)-Komplex auf die Zerfälle der Kupfer(II)-Peroxo-Komplexe von Me₆tren und TMPA studiert und die Resultate miteinander verglichen werden. Da in unserer Arbeitsgruppe viel TMPA Ligand zur Verfügung stand, entschloss ich mich mit TMPA eine brauchbare Messmethode zu entwickeln, welche anschliessend auch auf das Me₆tren-System angewendet werden konnte. Zuerst musste abgeklärt werden, ob sich der Kupfer(I)-Komplex überhaupt in situ in der Messküvette durch Vermischen einer $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ -Lösung mit einer sauerstoffhaltigen Ligandlösung (beide in Propionitril) herstellen lässt. Es galt zudem herauszufinden, ob ein Ligandüberschuss eine Auswirkung auf die beobachtete Kinetik besitzt.

In den Messserien A bis F des TMPA-Systems und in allen vier Serien des Me₆tren-Systems wurde der Kupfer(I)-Ligand-Komplex in situ aus $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ und dem entsprechenden Liganden hergestellt. Für die Messlösungen der Serien TMPAA und TMPAB stand ein Kupfer(I)-TMPA-Komplex zur Verfügung, womit die in den Kapiteln 2.3 und 2.4 beschriebene Methode angewandt werden konnte.

Am Beispiel der Serie A von TMPA soll nun die "in situ Methode" näher vorgestellt werden. Als Lösungsmittel für die Herstellung der $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ -Lösung diente frisch destilliertes, mit Argon gesättigtes Propionitril. In der Glove-Box wurde ein Teil des Propionitrils in zwei Bechergläser überführt und eine zuvor abgewogene Menge an $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ im ersten Becherglas aufgelöst. Mit dem Propionitril aus dem anderen Becherglas konnte danach diese Lösung vollständig ins Gefäss überführt und dieses auf das gewünschte Volumen aufgefüllt werden.

Nach dem Ausschleusen des Vorratsgefässes aus der Glove-Box konnte es gewogen und so die Konzentration der Kupfer(I)-Lösung mit Hilfe der Dichte von Propionitril berechnet werden. Mit Kenntnis der Konzentration der Kupfer(I)-Lösung und der Vorgabe des gewünschten prozentualen Überschusses an Ligand konnte für ein bestimmtes Volumen an Ligandlösung (unter Berücksichtigung der 1:1 Stöchiometrie) direkt die Menge des einzuwiegenden Liganden berechnet werden. Der Lösungsmittelverlust bei der Sättigung mit reinem Sauerstoff oder einem Sauerstoff-Argon-Gemisch muss miteinberechnet werden. Je nach eingestellter Flussrate bei der

Sättigung, kann der Lösungsmittelverlust bis zu drei Milliliter pro 45 Minuten Sättigungsdauer betragen. Der Ligand ist somit in einem leicht grösseren Lösungsmittelvolumen zu lösen, um nach der Sättigung möglichst genau die angestrebte Konzentration zu erhalten.

Die Ligandlösung wurde ebenfalls in der Glove-Box nach bekannter Prozedur hergestellt und anschliessend für ca. 45 Minuten gesättigt. Nach dem Wägen des gefüllten Vorratsgefässes wurde die Konzentration der Ligandlösung bestimmt.

Mit der Kupfer(I)-Lösung und der oxygenierten Ligandlösung konnte danach wie gewohnt weitergearbeitet werden (siehe Kapitel 2.7).

Als Referenz für die Messungen diente die farblose Kupfer(I)-Lösung.

2.6 Lösungsmitteldichte als Funktion der Temperatur

Die Volumina von Lösungsmitteln sind temperaturabhängig. Somit sind auch die Lösungsmitteldichten und Konzentrationen von gelösten Stoffen temperaturabhängig. Aus den Definitionen von Dichte ρ und Konzentration c ergibt sich Gl. 2-3:

$$\frac{\rho(T_1)}{\rho(T_2)} = \frac{c(T_1)}{c(T_2)} \quad \text{Gl. 2-3}$$

Bei Kenntnis der Dichten bei beiden Temperaturen können die Konzentrationen problemlos von der einen Temperatur auf die andere umgerechnet werden. Die Dichten der in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel lassen sich für eine gewünschte Temperatur durch Einsetzen der Koeffizienten a_i (Tab. 2-1) in die Dichtefunktion (Gl. 2-4) berechnen.

$$\rho(T) = \sum_{i=1}^n a_i \cdot T^{i-1} \quad \text{Gl. 2-4}$$

Auch das Programm SPECFIT berücksichtigt die temperaturabhängigen Konzentrationen und passt sie gleich beim Import der Spektren mit der Dichtefunktion (Gl. 2-4) an die jeweilige Temperatur an. Dazu bedarf es einer Datei mit dem Namen "solvent.mes" welche die Koeffizienten a_i enthält und in jedem Messdatenordner enthalten sein muss.

LM	n	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄
EtCN ^[14]	2	1.068778852	-9.8008·10 ⁻⁴		
CH ₂ Cl ₂ ^[15]	4	1.48177	2.61843·10 ⁻³	-1.7766·10 ⁻⁵	2.38421·10 ⁻⁸
THF ^[16]	2	1.1850199	-1.02803·10 ⁻³		

Tab. 2-1 Koeffizienten a_i der Dichtefunktion aus Gl. 2-4 für verschiedene Lösungsmittel.

2.7 Rahmenbedingungen und Messmethoden

Der Grundstein zur erfolgreichen Auswertung der Messdaten aus den Stopped-flow-Messungen wird bereits bei der Wahl der experimentellen Bedingungen gelegt. Eine besondere Bedeutung erhalten hierbei die maximal vier Zeitbasen der Steuerungs- und Datenaquisitions-Software KINSPEC, in welche die 256 Messpunkte eingeteilt werden können. Mit den Zeitbasen kann eine Gewichtung bei der Analyse der verschiedenen spektroskopisch sichtbaren Reaktionen (Relaxationen) vorgenommen werden. Eine Zeitbasis (X/Y/Z) setzt sich aus der Anzahl aufgenommener Spektren X (Messpunkte), der Anzahl Messungen welche gemittelt werden Y und der Anzahl Pausenmessungen Z zusammen. Jede Relaxation wird durch eine Zeitbasis beschrieben. Je mehr Messpunkte man einer Relaxation zuordnet, desto prominenter vertreten ist sie im Messdatensatz. Gut auswertbare Datensätze können erhalten werden, wenn alle Relaxationen in hinreichendem Ausmass im Messdatensatz vertreten sind. Um eine Übergewichtung eines Abschnitts einer Relaxation zu vermeiden, sollten zudem die zur Charakterisierung notwendigen Messpunkte über die gesamte Relaxation hinweg gleichverteilt sein. Dies lässt sich durch das Einstellen der Anzahl Pausenmessungen erreichen. Eine Faustregel besagt, dass nach Möglichkeit zur Charakterisierung einer Relaxation ca. 50 Messpunkte verwendet werden sollen.

Betrachtet man Originalspektren, so fällt auf, dass im Wellenlängenbereich unterhalb von 340 nm ev. vorhandene Banden durch starkes Rauschen überlagert werden. Dies ist auf die Charakteristika der Halogenlampe zurückzuführen, mit kleiner werdenden Wellenlängen Licht immer geringer werdender Intensität zu emittieren, wodurch das Rauschen an Bedeutung gewinnt. Werden Extinktionen dieses unteren Wellenlängenbereichs in die SVD^[17] miteinbezogen, so können ausgeprägte Eigenvektoren resultieren, welche nicht auf farbige Species sondern nur auf übermässiges Rauschen zurückzuführen sind. Abhilfe schafft die Ausgrenzung dieses unteren Wellenlängenbereichs von der Analyse.

Ebenfalls gilt zu beachten, dass innerhalb eines Temperaturbereichs, für welchen man die Reaktionsgeschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten bestimmt, genügend kleine Temperaturschritte für die Aufnahme der Spektren gewählt werden und somit genügend Punkte für die lineare Regression vorhanden sind (siehe theoretischer Teil).

Komplizierte Mechanismen lassen sich oftmals leichter studieren, wenn man zuerst sog. Pseudoordnungen bestimmt. Dazu setzt man einen Reaktanden in grossem Überschuss ein. Bei den durchgeführten Oxygenierungsreaktionen wurde die Konzentration des Sauerstoffs vielfach so gewählt, dass sie mindestens einen Faktor 10 grösser als die Kupfer(I)-Komplekonzentration ist.

Auch die Einhaltung gewisser Routinen trägt dazu bei, dass Messserien leichter ausgewertet und untereinander verglichen werden können. Im folgenden werden nun die zwei verwendeten Routinen für Multi- und Singlewavelength-Messungen näher vorgestellt.

2.7.1 Die Multiwavelength-Messmethode

Die Multiwavelength-Messungen wurden mit dem in Abb. 2-1 dargestellten apparativen Aufbau durchgeführt. Bei den Systemen UN und N5' kam das ältere *J & M* TIDAS-16 HQ/UV-Vis 512/16B Diodenarray UV-Vis Spektrophotometer zum Einsatz, welches aber Probleme bereitete (zeitweise auftretende Fehlfunktion des im Spektrometer eingebauten A/D-Wandlermoduls) und nach Beendigung der Messserien zur Reparatur eingesendet werden musste. Die nachfolgenden Messungen mit den Systemen TMPA, Me₆tren, L^{N³}OH und L^{N⁴}OH wurden mit dem neueren *J & M* TIDAS-MMS/16 VIS/500 Diodenarray UV-Vis Spektrophotometer durchgeführt.

Der zeitaufwändigste Schritt zur Vorbereitung der Messungen ist das Herunterkühlen des Ethanol-Thermostatisierbades (siehe Abb. 2-1). In der Regel wurde auf Temperaturen von –90 bis –105°C abgekühlt. Die untere Temperaturgrenze ist durch den Gefrierpunkt des jeweiligen Lösungsmittels (siehe Kapitel 2.2.1) und den Gefrierpunkt von Ethanol (–114.15°C^[2]) gegeben. Das Abkühlen erfolgte jeweils zeitgleich mit der in den Kapiteln 2.3, 2.4 und 2.5 beschriebenen Darstellung der Messlösungen. Ca. zwei Stunden vor Messbeginn wurden zudem die Halogenlampe, das Diodenarray-Spektrophotometer und der Computer eingeschaltet. Zum Abkühlen wurde der Dewar mit flüssigem Stickstoff bis an den unteren Rand des Glaszylinders gefüllt und gasförmiger Stickstoff eingeleitet. Die Temperatursonde und der Heizstab sind in einen Rückkopplungskreislauf eingebunden. Sobald der eingestellte Temperaturwert erreicht wird, schaltet die Steuerelektronik den Heizstab ein und verhindert ein weiteres Absinken der

Temperatur. Zu diesem Zeitpunkt ist auch die Einleitung des gasförmigen Stickstoffs zu beenden.

Die Messlösungen wurden immer direkt nach ihrer Herstellung auf die Stopped-flow-Einheit aufgesetzt und an die Begasungssysteme angeschlossen. Vorgängig mussten die Schläufe oberhalb der Dreiwegehahnen mit dem entsprechenden Gasgemisch während 10 Minuten gespült werden. Zum Befüllen der spiralförmigen Zuleitungen, wurde mehrmals Lösung aus den Vorratsgefäßen in die Vorratsspritzen gesogen und durch die Zuleitungen in das Abfallgefäß ausgestossen. Auch die Zuleitung zur Triggerspritze wurde mit Lösungsmittel gefüllt.

Bevor gemessen werden kann, müssen die beiden Lösungen in den spiralförmigen Zuleitungen (temperiertes Reservoir) im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung sein. Daher ist es zwingend, nach Abschluss dieser Vorbereitungsarbeiten, mindestens 10 Minuten vor Aufnahme eines Spektrums zu warten. Dies gilt bei allen Manipulationen an den Vorratsspritzen, bei welchen Volumina von mehr als einer halben Vorratsspritze pro Messlösung durch die spiralförmigen Zuleitungen gepresst werden. Während dieser Zeit lassen sich die Zeitbasen im Programm KINSPEC definieren. Von der Sauerstofflösung und der Kupfer(I)-Komplexlösung wird nach dem Referenzieren mindestens je ein Spektrum mit der Zeitbasis 50/1/0 aufgenommen. Diese beiden ersten Spektren dienen vor allem zur Qualitätskontrolle.

Das Referenzieren beinhaltet das Einstellen der Lichtstärke, die Registrierung des Dunkelstroms und die Aufnahme eines Referenzspektrums. Die Halogenlampe soll eine möglichst hohe Lichtstärke abgeben, welche aber nicht zu einer Übersteuerung der Messelektronik des Diodenarray-Spektrophotometers führen darf. Der Dunkelstrom ist auf elektronisches und thermisches Rauschen der Messelektronik zurückzuführen. Zur Aufnahme des Referenzspektrums wird je ca. ein Fünftel des Spritzenvolumens der Sauerstofflösungsspritze in Richtung des Abfallgefäßes, in den Kanal der Kupfer(I)-Lösung und erneut in Richtung des Abfallgefäßes gepresst, sowie der Trigger zum Start der Messung ausgelöst. Der Kanal der Kupfer(I)-Lösung muss danach durch Ausstossen des gesamten Inhalts der Kupfer(I)-Vorratsspritze gereinigt werden. Auch bei der Aufnahme eines Kupfer(I)-Spektrums, wird Lösung Richtung Abfallgefäß, in den Sauerstofflösungsmittelkanal und erneut in Richtung Abfallgefäß gepresst, der Trigger ausgelöst und schlussendlich der Sauerstofflösungsmittelkanal gereinigt.

Nach dem Referenzieren und der Aufnahme der beiden Spektren zur Qualitätskontrolle, kann mit passenden Zeitbasen die Aufnahme von Messspektren begonnen werden. Dazu werden je ca. 0.5 ml der Kupfer(I)-Komplex- und der Sauerstofflösung aus den Vorratsspritzen in die

spiralförmigen Zuleitungen durch die Messzelle in die Triggerspritze gepresst, deren Stempel den Kontaktschalter betätigt und dadurch die Datenerfassung startet. Jede Messung ist mindestens zweimal durchzuführen, wobei die Ergebnisse vergleichbar sein müssen, bevor nach der 10 minütigen Temperierzeit mit Messungen bei der nächst höheren Temperatur begonnen werden kann. Nach einigen Temperaturschritten ist jeweils wieder eine Referenzierung durchzuführen und zu kontrollieren, ob die Kupfer(I)-Lösung im Vorratsgefäß noch nicht oxidiert wurde. Auch muss der Dewar von Zeit zu Zeit wieder mit flüssigem Stickstoff nachgefüllt werden, um eine stabile Messtemperatur gewährleisten zu können.

2.7.2 Die Singlewavelength-Messmethode

Mit Hilfe der Singlewavelength-Messmethode konnte die in den Systemen UN und N5', im Zusammenhang mit der Verwendung polychromatischen Lichtes, auftretende Photochemie erfolgreich eliminiert werden.

Die Sauerstoff- und Kupfer(I)-Komplexlösungen wurden, wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, unter Luftausschluss in den Vorratsgefäßen hergestellt und auf die heruntergekühlte Tieftemperatur-stopped-flow-Einheit aufgesetzt. Die Intralux Halogenlampe schaltete man ca. 1h vor Messbeginn ein, damit sie sich stabilisieren konnte. Das Kabel des Startkontakts, welcher bei gefüllter Triggerspritze das Signal zum Start der Datenerfassung gibt, wurde mit der Lab-PC+ Schnittstellenkarte verbunden.

Die Programme "Eichung.vi" und "stopped-flow-Messdatenerfassung.vi" zur Eichung bzw. Messdatenerfassung wurden mit *LabVIEW 5.0*^a programmiert. Zur Programmierung dieser VIs (VI = Virtuelle Instrumente) verwendete Raidt bereits in Bibliotheken vorhandene VIs und Charts. In Zusammenarbeit mit ihm wurden diese VIs an die Anforderungen der Kinetik des UN und N5'-Systems angepasst^[18, 19].

Vor Beginn der Messung wurden im Programm *LabVIEW 5.0* die für die Durchführung der Messung notwendigen Parameter wie Anzahl der Messpunkte (N5': 2500; UN: 10'000 bis 60'000) und Messzeit (N5': 200 – 1200 s; UN: 180 – 600 s) eingegeben. Die Lichtleiter (Quarzglas von *Volpi*) und Schlitze wurden auf ein maximales Detektorsignal justiert. Den asymmetrischen Czerny-Turner-Monochromator stellte man auf eine Wellenlänge von 361 nm (UN) resp. 470 nm (N5') ein. Der Lichtstrahl der Halogenlampe wurde zunächst durch den Monochromator, von dort durch die 2 mm Messküvette und schlussendlich auf die

^a LabVIEW 5.0: Graphische Programmiersprache der National Instruments Corporation aus Austin TX, USA.

Photomultiplier-Röhre (Photomultiplier Tube PMT) geleitet. Die photonenempfindliche Schicht der PMT, wandelte die Photonen des aus der Küvette austretenden Lichtstrahls, in ein verstärktes Stromsignal um. Der Transimpedanzvorverstärker war für die Umwandlung des Stromsignals in ein Spannungssignal und dessen Verstärkung zuständig. Mit Hilfe einer A/D-Wandlerkarte wurde das Spannungssignal in ein digitales, vom PC verwertbares Signal umgewandelt. Die Messdatenerfassung erfolgte ebenfalls mit dem Programm *LabVIEW 5.0*.

Zur Eichung des Instruments wurde Referenzlösung in die Küvette eingespritzt. Das Programm *LabVIEW 5.0* diente dabei als Voltmeter, welches kontinuierlich die an der Schnittstellenkarte anliegende Spannung mass. Über die Hochspannungsversorgung der PMT (je höher die Versorgungsspannung der Dynoden der PMT desto grösser die Stromstärke an ihrem Ausgang) wurde die Spannung am Eingang der A/D-Wandlerkarte auf ca. 4.5 V eingestellt. Der Verstärkungsfaktor am Vorverstärker wurde so eingestellt, dass die angelegte Hochspannung nicht höher als 400 V gewählt werden musste, da die PMT sonst ein zu grosses Rauschen aufweist. Anschließend mass man den Dunkelstrom der PMT ohne Lichteinfall. Die gemessenen Spannungswerte von Dunkelstrom und Referenzlösung wurden sodann als Eichwerte im Programm *LabVIEW 5.0* verwendet.

Zur Messung wurden je ca. 0.5 ml der Kupfer(I)-Komplex- und der Sauerstofflösung aus den Vorratsspritzen durch die Messzelle in die Triggerspritze gepresst, deren Stempel den Kontaktschalter betätigt und dadurch die Datenerfassung startet. Die für die UN und N5'-Systeme aus den Singlewavelength-Messungen erhaltenen Extinktions-Zeit-Wertepaare wurden als ASCII-Datei exportiert und in SPECFIT importiert, wo die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgte.

2.8 Oxygenierungsreaktionen von Kupfer(I)-Komplexen

$[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{UN})](\text{PF}_6)_2$ in Dichlormethan

Tab. 2-2 Messparameter der Multiwavelength-Messungen für die Oxygenierung von $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{UN})]^{2+}$ in CH_2Cl_2 .
Molmasse $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{UN})](\text{PF}_6)_2 = 959.75 \text{ g/mol}$.

Serie	Komplex Konz. (M) bei 22°C	O ₂ -Konz. (M) bei 22°C	Messtemp. (°C)	Messzeit (s)	Anzahl der Messungen
UNA	$1.429 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$	-90...-30	206...241	20
UNB	$4.050 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$	-90...-35	170...200	33
UNC ^b	$3.246 \cdot 10^{-4}$	$5.935 \cdot 10^{-4}$	-90...-38	206...241	31
UNE ^b	$4.628 \cdot 10^{-4}$	$6.000 \cdot 10^{-4}$	-90...-41	196...225	35
UNG	$2.143 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$	-90...-38	160...214	29
UNH	$2.144 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$	-90...-41	172...215	16
UNI	$2.000 \cdot 10^{-4}$	$6.000 \cdot 10^{-4}$	-90...-41	197...225	27
UNJ	$2.142 \cdot 10^{-4}$	$2.500 \cdot 10^{-4}$	-90...-50	198...225	22

$[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{UN})](\text{PF}_6)_2$ in Dichlormethan

Tab. 2-3 Messparameter der Singlewavelength-Messung für die Oxygenierung von $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{UN})]^{2+}$ in CH_2Cl_2 .
Molmasse $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{UN})](\text{PF}_6)_2 = 959.75 \text{ g/mol}$.

Serie	Komplex Konz. (M) bei 22°C	O ₂ -Konz. (M) bei 22°C	Messtemp. (°C)	Messzeit (s)	Anzahl der Messungen
SW1 ^b	$2.611 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$	-90...-38	0.3...600	55

^b Bei diesen Messserien wurde eine Konzentrationsanpassung durchgeführt

[Cu^I₂(N5')](ClO₄)₂ in Dichlormethan

Tab. 2-4 Messparameter der Multiwavelength-Messungen für die Oxygenierung von [Cu^I₂(N5')]²⁺ in CH₂Cl₂.
Molmasse [Cu^I₂(N5')](ClO₄)₂ = 850.70 g/mol.

Serie	Komplex Konz. (M) bei 22°C	O ₂ -Konz. (M) bei 22°C	Messtemp. (°C)	Messzeit (s)	Anzahl der Messungen
N5'A	2.443·10 ⁻⁴	1.895·10 ⁻³	-90...+20	72...262	35
N5'B	1.182·10 ⁻⁴	1.895·10 ⁻³	-90...+10	80...234	36
N5'C	1.053·10 ⁻⁴	6.317·10 ⁻⁴	-90...+10	182...271	34
N5'D	3.617·10 ⁻⁴	1.895·10 ⁻³	-90...+10	182...271	40

[Cu^I₂(N5')](ClO₄)₂ in Dichlormethan

Tab. 2-5 Messparameter der Singlewavelength-Messung für die Oxygenierung von [Cu^I₂(N5')]²⁺ in CH₂Cl₂. Am gleichen Tag wurden mit derselben Kupfer(I)-Komplexlösung 15 Single- und 4 Multiwavelength-Messungen durchgeführt.
Molmasse [Cu^I₂(N5')](ClO₄)₂ = 850.70 g/mol.

Serie	Komplex Konz. (M) bei 22°C	O ₂ -Konz. (M) bei 22°C	Messtemp. (°C)	Messzeit (s)	Anzahl der Messungen
SW2	2.092·10 ⁻⁴	1.895·10 ⁻³	-75	200...1200	15+4

[Cu^I(TMPA)(CH₃CN)](ClO₄) in Propionitril

Tab. 2-6 Messparameter der Oxygenierung von [Cu^I(TMPA)(CH₃CN)]⁺ in Propionitril.
Molmasse [Cu^I(TMPA)(CH₃CN)](ClO₄) = 494.417 g/mol.

Serie	Komplex Konz. (M) bei 22°C	O ₂ -Konz. (M) bei 22°C	Messtemp. (°C)	Messzeit (s)	Anzahl der Messungen
TMPAA	4.989·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	-80...-13	131...304	49
TMPAB	1.004·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	-80...-6	233...259	28

TMPA im Überschuss mit $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ in Propionitril

Tab. 2-7 Messparameter der Reaktion einer oxygenierten Lösung von TMPA mit einer $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ Lösung (Ligand ist im Überschuss gegenüber der Cu(I)-Salzlösung; Konzentration der Cu(I)-Salz Lösung = 100%). Zum Referenzieren diente die $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ Lösung.
 Molmasse TMPA = 290.367 g/mol.
 Molmasse $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ = 327.206 g/mol.

Serie	Cu(I)-Salz Konz. (M) bei 22°C	Ligand Konz. (M) bei 22°C	Ligand Überschuss (%)	O ₂ -Konz. (M) bei 22°C	Messtemp. (°C)	Messzeit (s)	Anzahl der Messungen
<i>TMPA</i>	$5.401 \cdot 10^{-4}$	$5.764 \cdot 10^{-4}$	106.7	$2.200 \cdot 10^{-3}$	-90...-6	0.33...301	54
<i>TMPB</i>	$5.302 \cdot 10^{-4}$	$5.936 \cdot 10^{-4}$	111.9	$2.200 \cdot 10^{-3}$	-90...-6	0.33...294	46
<i>TMPC</i>	$5.515 \cdot 10^{-4}$	$7.070 \cdot 10^{-4}$	128.2	$2.200 \cdot 10^{-3}$	-90...-6	0.33...21	41
<i>TMP2C</i>	$5.561 \cdot 10^{-4}$	$7.271 \cdot 10^{-4}$	130.7	$2.200 \cdot 10^{-3}$	-53...-6	571...600	24
<i>TMPE</i>	$5.351 \cdot 10^{-4}$	$5.677 \cdot 10^{-4}$	106.1	$4.400 \cdot 10^{-3}$	-90...-6	0.33...203	44
<i>TMPE</i>	$5.388 \cdot 10^{-4}$	$6.197 \cdot 10^{-4}$	115.0	$4.400 \cdot 10^{-3}$	-90...-6	1...106	62
<i>TMPE</i>	$5.035 \cdot 10^{-4}$	$5.673 \cdot 10^{-4}$	112.7	$8.800 \cdot 10^{-4}$	-90...-6	15...53	42

Me₆tren im Überschuss mit $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ in Propionitril

Tab. 2-8 Messparameter der Reaktion einer oxygenierten Lösung von Me₆tren mit einer $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ Lösung (Ligand ist im Überschuss gegenüber der Cu(I)-Salzlösung; Konzentration der Cu(I)-Salz Lösung = 100%). Zum Referenzieren diente die $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ Lösung.
 Molmasse Me₆tren = 230.396 g/mol.
 Molmasse $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ = 327.206 g/mol.

Serie	Cu(I)-Salz Konz. (M) bei 22°C	Ligand Konz. (M) bei 22°C	Ligand Überschuss (%)	O ₂ -Konz. (M) bei 22°C	Messtemp. (°C)	Messzeit (s)	Anzahl der Messungen
<i>METRA</i>	$2.196 \cdot 10^{-4}$	$2.292 \cdot 10^{-4}$	104.3	$2.238 \cdot 10^{-4}$	-60...+15	14...601	36
<i>METRB</i>	$2.164 \cdot 10^{-4}$	$2.798 \cdot 10^{-4}$	129.3	$2.238 \cdot 10^{-4}$	-60...+15	12...600	37
<i>METRC</i>	$5.956 \cdot 10^{-4}$	$6.090 \cdot 10^{-4}$	102.3	$2.238 \cdot 10^{-4}$	-90...+15	6...528	57
<i>METRD</i>	$2.170 \cdot 10^{-4}$	$2.215 \cdot 10^{-4}$	102.7	$2.238 \cdot 10^{-4}$	-60...+15	12...600	35

[Cu^I(L^{N3}OH)](ClO₄)₂ in Dichlormethan

Tab. 2-9 Messparameter der Multiwavelength-Messungen für die Oxygenierung von [Cu^I(L^{N3}OH)]⁺ in CH₂Cl₂.
 Molmasse [Cu₂(L^{N3}OH)](ClO₄)₂ = 850.70 g/mol.

Serie	Komplex Konz. (M) bei 22°C	O ₂ -Konz. (M) bei 22°C	Messtemp. (°C)	Messzeit (s)	Anzahl der Messungen
<i>PIMPYA</i>	3.630·10 ⁻⁴	1.895·10 ⁻³	-90...+18	63...167	47
<i>PIMPYB</i>	3.692·10 ⁻⁴	6.317·10 ⁻⁴	-90...+2	85...183	45
<i>PIMPYC</i>	1.089·10 ⁻³	1.895·10 ⁻³	-90...+20	55...167	48
<i>PIMPYD</i>	1.093·10 ⁻³	6.317·10 ⁻⁴	-90...+20	55...167	39
<i>PIMPYE</i>	3.705·10 ⁻⁴	6.317·10 ⁻⁴	-90...+18	81...183	55
<i>PIMPYF</i>	2.992·10 ⁻³	1.895·10 ⁻³	-90...+20	55...135	45

[Cu^I(L^{N4}OH)]B(C₆F₅)₄ · 0.3 Pentan · 0.3 Et₂O (*) in THF**[Cu^I(L^{N4}OH)]B(C₆F₅)₄ · 0.3 Heptan · 0.15 Et₂O (**) in THF**

Tab. 2-10 Messparameter der Oxygenierung von [Cu^I(L^{N4}OH)]⁺ in THF. Die leicht unterschiedlichen Summenformeln und Molmassen kommen durch den Gebrauch von Pentan (*) resp. Heptan (**) als Lösungsmittel bei der Synthese des Cu(I)-Komplexes in der Gruppe Karlin zustande.
 Molmasse [Cu^I(L^{N4}OH)]B(C₆F₅)₄ · 0.3 Pentan · 0.3 Et₂O = 1284.14 g/mol
 Molmasse [Cu^I(L^{N4}OH)]B(C₆F₅)₄ · 0.3 Heptan · 0.15 Et₂O = 1281.44 g/mol

Serie	Komplex Konz. (M) bei 25°C	O ₂ -Konz. (M) bei 25°C	Messtemp. (°C)	Messzeit (s)	Anzahl der Messungen
<i>TPIMPA*</i>	2.154·10 ⁻⁴	4.035·10 ⁻³	-105...+15	96...136	75
<i>TPIMPB*</i>	2.435·10 ⁻⁴	1.345·10 ⁻³	-105...+0	94...136	54
<i>TPIMPC*</i>	6.594·10 ⁻⁴	4.035·10 ⁻³	-105...+10	94...136	66
<i>TPIMPD**</i>	6.112·10 ⁻⁴	1.345·10 ⁻³	-105...+10	81...136	83
<i>TPIMPE**</i>	7.284·10 ⁻⁵	4.035·10 ⁻³	-105...-20	114...200	68
<i>TPIMPG**</i>	1.330·10 ⁻³	4.035·10 ⁻³	-105...-20	93...169	35
<i>TPIMPH</i> ^[20]	6.118·10 ⁻⁴	1.345·10 ⁻³	-30...+20	391...497	25
<i>TPIMPI</i> ^[20]	2.017·10 ⁻⁴	4.035·10 ⁻³	-30...+25	391...497	27
<i>TPIMPJ</i> ^[20]	6.083·10 ⁻⁴	4.035·10 ⁻³	-30...+25	391...497	28

2.9 Literaturverzeichnis

- [1] Paus, H.J., *Physik in Experimenten und Beispielen*. 1. ed. **1995**. Carl Hanser Verlag: München, Wien. 803.
- [2] <http://solvdb.ncms.org/>, *SOLV-DB®*, *Internet Database for solvents*. **2003**, National Center for Manufacturing Sciences: Ann Arbor, Michigan.
- [3] *persönliche Mitteilung von Susan Kaderli*,
- [4] Müller, R.K., Keese, R., Pfaltz, A., *Grundoperationen der präparativen organischen Chemie / Eine Einführung*. 4. ed. **1988**. Juris Druck und Verlag AG: Zürich. 191.
- [5] <http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/>, *Material Safety Data Sheet for Propionitrile*. **2003**, The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory at Oxford University: Oxford.
- [6] Weitzer, M., *Dissertation*, **2003**. Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Alexander Universität, Erlangen–Nürnberg.
- [7] Zhang, C.X., et al., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1807-1824.
- [8] Davenport, G.j., *Dissertation*, **1944**. Graduate School of Vanderbilt University, Nashville, Tennessee.
- [9] Battino, R., *IUPAC Solubility Data Series: Oxygen and Ozone*. **1981**. Pergamon: Oxford, New York.
- [10] Fischer, K., Horstmann, S., *Auftragsmessung im Laboratory for Thermophysical Properties GmbH der Universität Oldenburg*. **2003**.
- [11] Jung, B., *Dissertation*, **1995**. Departement Chemie, Universität Basel, Basel.
- [12] Karlin, K.D., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1324-1336.
- [13] Becker, M., Heinemann, F.W., Schindler, S., *Chem.-Eur. J.*, **1999**, 5, 3124-3129.
- [14] Weingärtner, H., *Universität Karlsruhe, unveröffentlichte Dichtemessungen*.
- [15] Cruse, R., *unveröffentlichte Dichtemessungen aus der Arbeitsgruppe Zuberbühler*.
- [16] Carvajal, C., Tolle, K.J., Smid, J., Szwarc, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 5548-5553.
- [17] Malinowski, E.R., *Factor Analysis in Chemistry*. 2. **1991**. John Wiley & Sons: NY, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- [18] Raidt, M., *Dissertation*, **2002**. Departement Chemie, Universität Basel, Basel.
- [19] Wells, L.K., Travis, J., *LabVIEW for everyone: Graphical Programming Made Even Easier*. **1997**. Prentice Hall PTR: NJ.
- [20] *Messserie von Susan Kaderli, Gruppe Zuberbühler*, **2000**. Departement Chemie, Universität Basel,

3. Theoretischer Teil

3.1 Einführung

Die UV-VIS spektroskopische Datenerfassung spielt in der Kinetik eine wichtige Rolle. Es existieren zwei unterschiedliche Methoden bei der Erfassung von Messdaten zur Charakterisierung von chemischen Reaktionen. Einerseits kann eine chemische Reaktion bei nur einer einzigen Wellenlänge verfolgt werden, welche charakteristisch für die Entstehung oder den Zerfall einer farbigen Verbindung ist. Man spricht dabei von der Singlewavelength-Methode. Andererseits lässt sich gleich das ganze Spektrum in definierten Zeitabständen aufzeichnen, wobei man von der Multiwavelength-Methode spricht.

Es ist offensichtlich, dass eine Singlewavelength-Messung gegenüber einer Multiwavelength-Messung einen kleineren Informationsgehalt besitzt. Tragen mehrere Species zur Extinktion bei der gemessenen Wellenlänge bei, so können Probleme bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten auftreten, welche sich mit den Daten aus einer einfachen Singlewavelength-Messung nicht lösen lassen.

Oft benutzt man Exponentialfunktionen zur Auswertung von Singlewavelength-Messungen. Sämtliche Kombinationen von Reaktionen erster Ordnung können durch eine Summe aus Exponentialfunktionen dargestellt werden^[1]. Besteht das Reaktionsmodell einer Singlewavelength-Messung beispielsweise aus zwei seriellen Reaktionen je erster Ordnung, so lassen sich mit Gl. 3-1 die Geschwindigkeitskonstanten k_{obs1} und k_{obs2} bestimmen^[2].

$$A = A_1 \cdot e^{-k_{obs1} \cdot t} + A_2 \cdot e^{-k_{obs2} \cdot t} + A_3$$

Gl. 3-1

- A = Extinktion
- A_1 = Amplitude der ersten Reaktion
- k_{obs1} = beobachtete Geschwindigkeitskonstante der ersten Reaktion
- A_2 = Amplitude der zweiten Reaktion
- k_{obs2} = beobachtete Geschwindigkeitskonstante der zweiten Reaktion
- A_3 = Endextinktion nach zwei Reaktionsschritten
- t = Zeit

Der Informationsgehalt und die Datenmenge einer Multiwavelength-Messung sind riesig und ermöglichen die globale Analyse eines vollständigen Sets an Wellenlängen/Extinktions/Zeit-Daten auf Basis eines postulierten Reaktionsschemas. Der grosse Vorteil dieser Messmethode ist die Möglichkeit auch komplexe Reaktionen mit mehreren farbigen Komponenten analysieren zu können. Durch die zur Verfügung stehende spektroskopische Information aus

einem ganzen Wellenlängenbereich lassen sich auch Systeme mit mehreren Species analysieren, deren Originalspektren sich bei einer einzelnen Wellenlänge überlappen. Die Faktoranalyse (FA)^[3] trägt dabei zu einer bemerkenswerten Reduktion der Anzahl an Datenpunkten bei, mit welchen man die Least-Squares-Anpassung^[4, 5] zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durchzuführen hat. Darüber hinaus lässt sich mit der FA auch die Anzahl farbiger Species bestimmen, deren Spektren im Multiwavelength-Messdatensatz enthalten sind und die Qualität der Messdaten durch Elimination von Rauschen verbessern. Die Kenntnis über die Anzahl farbiger Species, welche in einer Reaktionslösung vorhanden sind, erleichtert die Postulierung oder Verifizierung eines Reaktionsschemas. Führt man die FA für immer länger werdende Zeitabschnitte eines Messdatensatzes durch, so lässt sich der Zeitpunkt des Auftauchens einer neuen Species bestimmen. Alternativ kann auch der Zeitpunkt deren Verschwindens bestimmt werden. Diese Methode nennt sich "Evolving Factor Analysis" (EFA)^[3, 6-8] und stellt eine fortschreitende FA dar. Die EFA wird auch in dieser Arbeit eingesetzt, um auf graphisch anschauliche Weise zu zeigen wieviele farbige Species existieren und zu welchem Zeitpunkt möglicherweise eine neue Species entsteht. Die mathematischen Prozeduren, welche zu den gewünschten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und gegebenenfalls zu den Gleichgewichtskonstanten führen, vereinfachen sich spürbar durch den Einbezug von Matrizenalgebra.

3.2 Mathematische und physikochemische Grundlagen

Auf die mathematischen und physikochemischen Grundlagen, welche zur Charakterisierung der Oxygenierungsreaktionen dieser Arbeit benötigt wurden, wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

3.2.1 Berechnung der Modellfunktion

3.2.1.1 Spektrophotometrische Daten

Die in verschiedenen Messserien bei variablen Temperaturen, Sauerstoffkonzentrationen und Kupfer(I)-Komplekonzentrationen aufgezeichneten spektroskopischen Messdaten, in Form von Extinktions-Zeit-Verläufen, gehorchen idealerweise dem Lambert-Beerschen Gesetz^[9, 10] Gl. 3-2. Der Einfachheit halber wurde die Schichtdicke d auf den Wert 1 gesetzt.

$$f = c \cdot \varepsilon$$

$$\begin{array}{ll} f & = \text{Extinktion} \\ c & = \text{Konzentration einer Species in Lösung} \\ \varepsilon & = \text{Extinktionskoeffizient einer Species} \end{array} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Für die Modelldatenmatrix **F** zusammengesetzt aus den berechneten Extinktionen mehrerer Species *ns* bei verschiedenen Wellenlängen *nw* und Zeiten *nm* (oder der fortlaufenden Nummer der Messung), lässt sich das Lambert-Beersche Gesetz (Gl. 3-2) auch in Matrixschreibweise formulieren (Gl. 3-3).

$$\begin{array}{c} \text{Wellenlängen} \\ nw \\ \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline & & & & & \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} \\ \text{Zeit } nm \end{array} = \begin{array}{c} \text{Species} \\ ns \\ \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & & & \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} \\ \text{Zeit } nm \end{array} \cdot \begin{array}{c} \text{Wellenlängen} \\ nw \\ \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline \text{Spektrum 1} & & & & & \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} \\ \text{Species } ns \end{array} \quad \text{Gl. 3-3}$$

$$\mathbf{F}[nm,nw] = \mathbf{C}[nm,ns] \cdot \mathbf{e}[ns,nw]$$

$$\begin{array}{ll} \mathbf{F} & = \text{Modelldatenmatrix mit berechneten Extinktionen aus } nm \text{ Messungen bei } nw \text{ Wellenlängen} \\ \mathbf{C} & = \text{Konzentrationsmatrix der } ns \text{ Species aus } nm \text{ Messungen} \\ \mathbf{e} & = \text{Matrix der Extinktionskoeffizienten der } ns \text{ Species bei } nw \text{ Wellenlängen} \end{array}$$

Die Modellfunktion **F**, welche die Messdaten **Y** möglichst exakt nachbilden soll, besteht aus der Extinktionskoeffizientenmatrix **e** sowie der Konzentrationsmatrix **C** aller *ns* Species. Die Zeilen der Extinktionskoeffizientenmatrix **e** stellen die Spektren der *ns* farbigen Species dar. Die Extinktionskoeffizienten sind lineare Parameter, welche miteinander korrelieren können und so zu Problemen im Konvergenzverhalten des Algorithmus für die nichtlineare Parameteranpassung (siehe Kapitel 3.2.2 und unten) führt. Die Elimination der linearen Parameter unter zu Hilfenahme von Gl. 3-4 bewirkt eine Reduktion der Anzahl Parameter und trägt zur Verminderung des eben beschriebenen Problems bei^[5, 11]. Zu jedem Satz von nichtlinearen Parametern (Geschwindigkeitskonstanten) werden über eine lineare Regression aus den Messdaten die linearen Parameter berechnet. Bei dieser linearen Regression (Gl. 3-4) werden die mit den Extinktionskoeffizienten verknüpften Spektren durch ihre besten Näherungen ersetzt^[11-13].

$$\hat{\mathbf{e}} = (\mathbf{C}^T \cdot \mathbf{C})^{-1} \cdot \mathbf{C}^T \cdot \mathbf{Y} \quad \text{Gl. 3-4}$$

- $\hat{\mathbf{e}}$ = Matrix mit den berechneten Extinktionskoeffizienten der besten Näherung der Spektren aller Komponenten
 \mathbf{C} = Konzentrationsmatrix der *ns* Species aus *nm* Messungen
 \mathbf{C}^T = transponierte Konzentrationsmatrix der *ns* Species aus *nm* Messungen
 \mathbf{Y} = Messdatenmatrix

Die Konzentrationen der Konzentrationsmatrix \mathbf{C} aus Gl. 3-3 lassen sich aus den nichtlinearen Parametern, nämlich aus den Anfangskonzentrationen aller am postulierten Reaktionsmodell beteiligten Species und aus allen darin vorkommenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnen.

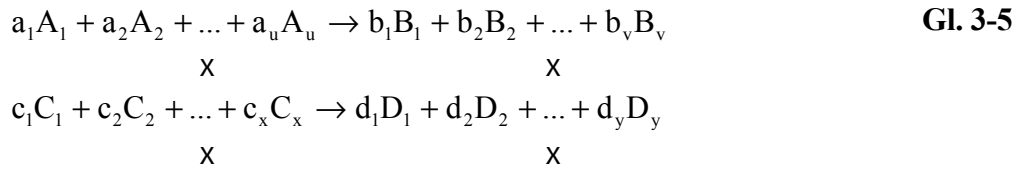
Die möglichst genaue Nachbildung der Originaldaten durch die Modellfunktion erfolgt mit Hilfe der nicht linearen Parameteranpassung mittels Least-Squares-Verfahren mit den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als variable Parameter.

Die Berechnung der Konzentrationsmatrix aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eines postulierten Reaktionsmechanismus ist Teil des folgenden Abschnitts.

3.2.1.2 Die Konzentrationsmatrix

Die Anpassung der Modell- an die Messdaten kann nach der Elimination der linearen Parameter nur noch über die Berechnung der Konzentrationsmatrix erfolgen. Die Konzentrationen der Species, welche an einer chemischen Reaktion beteiligt sind, verändern sich mit fortschreitender Reaktion, sind also zeitabhängig.

Ein Reaktionsmechanismus kann aus $r = 1, \dots, nr$ Reaktionsgleichungen (beobachtbare kinetische Schritte) der Art von Gl. 3-5 bestehen. Die Species welche im Reaktionsmechanismus auftauchen sollen mit A_i, B_i, \dots, X_i bezeichnet werden. Anhand einer einzelnen Reaktion r eines Reaktionsgleichungssystems soll dessen Darstellung in einer mathematisch verwertbaren Form aufgezeigt werden. Gl. 3-5 stellt eine mehrstufige Reaktion dar, für welche sich die zeitliche Konzentrationsänderung einer Species A_i mit Gl. 3-6 beschreiben lässt.



$a_i, b_i, c_i, d_i, \dots$ = Stöchiometrikoeffizienten
 $A_i, B_i, C_i, D_i, \dots, X_i$ = Species

$$\begin{array}{ccc}
 v_1 = -\frac{1}{a_1} \cdot \frac{d[A_1]}{dt}, \dots, -\frac{1}{a_u} \cdot \frac{d[A_u]}{dt} & = & k_1 \cdot [A_1]^{a_1} \cdot [A_2]^{a_2} \cdot \dots \cdot [A_u]^{a_u} \\
 \text{X} & & \text{X} \\
 v_r = -\frac{1}{c_1} \cdot \frac{d[C_1]}{dt}, \dots, -\frac{1}{c_v} \cdot \frac{d[C_v]}{dt} & = & k_r \cdot [D_1]^{d_1} \cdot [D_2]^{d_2} \cdot \dots \cdot [D_d]^{d_y} \\
 \text{X} & & \text{X}
 \end{array}$$

v_r = Reaktionsgeschwindigkeit
 $[A_i], [B_i], [C_i], [D_i], \dots, [X_i]$ = Specieskonzentrationen
 k_r = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
 t = Zeit

Zu jeder der $r = 1, \dots, nr$ Reaktionsgleichungen der Art von Gl. 3-5 des Reaktionsmechanismus lässt sich eine dazugehörige Gleichung der Art von Gl. 3-6 formulieren. Mit Hilfe der $r = 1, \dots, nr$ Gleichungen der Art von Gl. 3-6 lässt sich, für alle in den Reaktionsgleichungen vorkommenden Species A_i, B_i, \dots, X_i ein Differentialgleichungssystem aufstellen. Die Lösungen dieses Differentialgleichungssystems sind die gesuchten Konzentrationen, welche als Modelldaten in die nichtlineare Least-Squares Anpassung einfließen. Die konstanten Parameter dieses Systems sind die Anfangskonzentrationen $[A]_0, [B]_0, [C]_0, [D]_0, \dots, [X]_0$ zur Zeit $t = 0$. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind die variablen Parameter, mit welchen die Modelldaten an die Messdaten angepasst werden können.

Die schnelle analytische Integration beschränkt sich auf simple Reaktionsschemata und Differentialgleichungen. Komplexere Reaktionsschemata und Differentialgleichungen erfordern eine rechenaufwändige numerische Integration. Für die numerische Integration dieser Differentialgleichungen, welche auch als ODEs (Ordinary Differential Equation) bezeichnet werden, steht eine Auswahl von Algorithmen zur Verfügung (Runge-Kutta, Adams-Bashforth-Moulton, Bulirsch-Stoer, Gear, Enright, Rosenbrock)^[14, 15].

Da sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eines Reaktionsschemas um mehrere Größenordnungen unterscheiden können und dies zu Lösungsfunktionen mit stark

unterschiedlichem Wachstumsverhalten führt, erhält man oft nur mit Algorithmen zur Lösung steifer Differentialgleichungssysteme sinnvolle Resultate^[16, 17]. Alternativ dazu könnten auch noch zusammengesetzte Verfahren von nicht-steifen und steifen Systemen in Verbindung mit Testroutinen eingesetzt werden. Der Algorithmus von Bulirsch-Stoer sowie der implizite Prediktor-Korrektor Algorithmus von Gear, zur Integration nichtlinearer steifer Differentialgleichungssysteme, sind zwei der Algorithmen, welche die von der Kinetik gestellten Anforderungen erfüllen^[14, 18, 19].

Bevor jedoch ein Integrationsalgorithmus zum Einsatz kommen kann, müssen die chemischen Reaktionsgleichungen in einer mathematisch zweckmässigen Form, bestehend aus Matrices, ausgedrückt werden. Die Vorgehensweise zum Aufstellen der gesuchten Matrices soll zuerst anhand eines kleinen Beispiels veranschaulicht werden, bevor der allgemeine Weg präsentiert wird.

Beispiel:

Der für das Beispiel ausgewählte Reaktionsmechanismus soll aus den vier Reaktionsgleichungen Gl. 3-7 bis Gl. 3-10 bestehen, welche untenstehend zusammen mit den dazugehörigen Geschwindigkeitsgesetzen Gl. 3-11 bis Gl. 3-14 aufgeführt werden (die Symbole \diamond , \square , \circ , Δ werden später im Text verwendet). Die Reaktionsgeschwindigkeiten sollen per Definition positiv sein.

Reaktionsgleichungen			Geschwindigkeitsgesetze	
Gl. 3-7	$2A + B \xrightarrow{k_1} C$	(\diamond)	Gl. 3-11	$v_1 = k_1 \cdot [A]^2 \cdot [B]$
Gl. 3-8	$C \xrightarrow{k_2} 2A + B$	(\square)	Gl. 3-12	$v_2 = k_2 \cdot [C]$
Gl. 3-9	$A + C \xrightarrow{k_3} D$	(\circ)	Gl. 3-13	$v_3 = k_3 \cdot [A] \cdot [C]$
Gl. 3-10	$D \xrightarrow{k_4} E$	(Δ)	Gl. 3-14	$v_4 = k_4 \cdot [D]$

Mit den Geschwindigkeitsgesetzen Gl. 3-11 bis Gl. 3-14, lassen sich die Differentialgleichungen Gl. 3-15 bis Gl. 3-19 aufstellen:

Differentialgleichungen

$$\text{Gl. 3-15} \quad [\dot{A}] = \frac{d[A]}{dt} = -2v_1 + 2v_2 - v_3 = -2k_1 [A]^2[B] + 2k_2[C] - k_3[A][C]$$

$$\text{Gl. 3-16} \quad [\dot{B}] = \frac{d[B]}{dt} = -v_1 + v_2 = -k_1 [A]^2[B] + k_2[C]$$

$$\text{Gl. 3-17} \quad [\dot{C}] = \frac{d[C]}{dt} = +v_1 - v_2 - v_3 = +k_1 [A]^2[B] - k_2[C] - k_3[A][C]$$

$$\text{Gl. 3-18} \quad [\dot{D}] = \frac{d[D]}{dt} = +v_3 - v_4 = +k_3[A][C] - k_4[D]$$

$$\text{Gl. 3-19} \quad [\dot{E}] = \frac{d[E]}{dt} = +v_4 = +k_4[D]$$

Die Stöchiometriekoeffizienten der Reaktionsgleichungen Gl. 3-7 bis Gl. 3-10 lassen sich nun in Matrizenschreibweise darstellen, wodurch die Stöchiometriekoeffizientenmatrix **S** erhalten wird. Tritt eine der Species A bis E in einer der Gleichungen Gl. 3-7 bis Gl. 3-10 auf der Eduktseite resp. Produktseite auf, so erhält ihr Stöchiometriekoeffizient ein negatives resp. positives Vorzeichen. Die Matrix **S** der Stöchiometriekoeffizienten ist in der Lage alle vier Differentialgleichungen Gl. 3-15 bis Gl. 3-19 vollständig zu beschreiben.

Stöchiometriekoeffizientenmatrix **S**

	◇	□	○	Δ	
A	[-2	2	-1	0
B		-1	1	0	0
C		1	-1	-1	0
D		0	0	1	-1
E		0	0	0	1

Eduktkoeffizientenmatrix **P**

	◇	□	○	Δ	
A	[2	0	1	0
B		1	0	0	0
C		0	1	1	0
D		0	0	0	1
E		0	0	0	0

Abb. 3-1 Stöchiometrie- und Eduktkoeffizientenmatrices des Beispielsystems

Die Eduktkoeffizientenmatrix **P** wird ebenfalls mit Hilfe der Reaktionsgleichungen (Gl. 3-7 bis Gl. 3-10) formuliert. Die Eduktkoeffizienten $p_{i,r}$ werden in Abhängigkeit der in den Reaktionsgleichungen (Spalten) auftretenden Species (Zeilen) dargestellt. Mit den beiden Matrices **P** und **S** lässt sich jedes System von Reaktionsgleichungen mathematisch ausdrücken und die zeitlichen Konzentrationsverläufe der beteiligten Species mit den Formeln, welche untenstehend präsentiert werden, berechnen.

Allgemeiner Fall:

Die eben beschriebenen Schritte, lassen sich für jede der $r = 1, \dots, nr$ Reaktionsgleichungen (beobachtbare kinetische Schritte der Form von Gl. 3-5) eines Reaktionsgleichungssystems verallgemeinern. Eine einzelne Reaktionsgleichung r lässt sich sowohl auf der Eduktseite wie auch auf der Produktseite als Summe ausdrücken (Gl. 3-20)^[20, 21] oder sogar in einem Term zusammenfassen (Gl. 3-21)^[22].



X_i = Species $i = 1, \dots, ns$
 $p_{i,r}$ = Stöchiometrikoeffizienten der Eduktseite
 $q_{i,r}$ = Stöchiometrikoeffizienten der Produktseite
 k_r = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion r aus $r = 1, \dots, nr$

$$\sum_{i=1}^{ns} s_{i,r} \cdot X_i = 0 \quad \text{Gl. 3-21}$$

$s_{i,r}$ = Stöchiometrikoeffizienten (siehe Gl. 3-22)
 X_i = Species $i = 1, \dots, ns$ der Reaktion

Aus Gl. 3-22 wird ersichtlich, dass es in Gl. 3-21 für eine Species X_i nur noch eine Art von Stöchiometrikoeffizient gibt, welche mit $s_{i,r}$ bezeichnet werden. Species X_i , welche während der Reaktion gebildet werden und somit auf der Produktseite auftauchen, besitzen einen

Stöchiometrikoeffizienten $s_{i,r}$ mit positivem Vorzeichen. Steht eine Species auf der Eduktseite und wird somit während der Reaktion verbraucht, so erhält deren Stöchiometrikoeffizient ein negatives Vorzeichen.

$$s_{i,r} = q_{i,r} - p_{i,r} \quad \text{Gl. 3-22}$$

$s_{i,r}$ = Stöchiometrikoeffizienten
 $p_{i,r}$ = Stöchiometrikoeffizienten der Eduktseite
 $q_{i,r}$ = Stöchiometrikoeffizienten der Produktseite

Ein beliebiges aus r Reaktionen bestehendes Reaktionsmodell, lässt sich nun durch die Matrix **S**, welche die Stöchiometrikoeffizienten $s_{i,r}$ beinhaltet, beschreiben und umgekehrt. Auch die Gleichung zur Formulierung der Differentialgleichungen der zeitlichen Konzentrationsänderungen der Species eines Reaktionsmodells (Gl. 3-24), beinhaltet die Matrix **S**. Gl. 3-24 lässt sich mit Hilfe von Gl. 3-23 herleiten, welche die Reaktionsgeschwindigkeit einer einzelnen Reaktion r des Reaktionsmodells beschreibt.

$$v_r = k_r \cdot \prod_{i=1}^{ns} c_i^{p_{i,r}} \quad \text{Gl. 3-23}$$

v_r = Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion r
 k_r = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
 c_i = Konzentration der Species X_i
 $p_{i,r}$ = Stöchiometrikoeffizienten der Eduktseite

Die zeitliche Konzentrationsänderung einer Species X_i erhält man mit Gl. 3-23 durch Multiplikation mit den Stöchiometrikoeffizienten $s_{i,r}$. Die momentane Konzentration c_i einer Species X_i ändert sich, wenn X_i in irgendeiner der r Reaktionen des Reaktionsmodells gebildet oder verbraucht wird. Um die Konzentrationsänderung einer Species X_i im gesamten Reaktionsmodell zu berücksichtigen, muss daher über alle r Gleichungen aufsummiert werden (Gl. 3-24)^[22].

$$\dot{c}_i = \frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{r=1}^{nr} s_{i,r} \cdot v_r = \sum_{r=1}^{nr} s_{i,r} \cdot k_r \cdot \prod_{i=1}^{ns} c_i^{p_{i,r}} \quad \text{Gl. 3-24}$$

c_i = Konzentration der Species X_i
 \dot{c}_i = Ableitung der Konzentration der i -ten Species nach der Zeit t

Die Modellfunktion lässt sich über die Konzentrationsmatrix \mathbf{C} während des Least-Squares Verfahrens an die Messdaten anpassen. Die variablen Parameter sind dabei die Anfangskonzentrationen und insbesondere die Geschwindigkeitskonstanten der im Reaktionsmodell auftauchenden Species und Reaktionen.

Um zu einem beliebigen Zeitpunkt t Aussagen über die Konzentrationen aller Species X_i des Reaktionsmodells machen zu können, bedarf es der Formulierung von Gl. 3-24 für alle X_i Species, wodurch ein Differentialgleichungssystem bestehend aus nr ODEs erhalten wird. In die Konzentrationsberechnung dieses Differentialgleichungssystems, fließen lediglich der Vektor der Anfangskonzentrationen $c_{i,0}$ aller Species X_i zur Zeit $t = 0$, der Vektor aller Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r , sowie die Stöchiometrikoeffizientenmatrix \mathbf{S} und die Eduktkoeffizientenmatrix \mathbf{P} als Daten ein.

Für die numerische Integration müssen, ausgehend von Gl. 3-24, auch die Ableitungen $\partial \dot{c}_i / \partial c_j$ nach allen Species j berechnet werden. Führt man dies für alle j Species eines Reaktionssystems durch, erhält man eine Jacobi-Matrix^[17, 22-24].

3.2.2 Nichtlineare Parameteranpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Die Modelldatenmatrix der Extinktionen \mathbf{F} lässt sich gemäss Lambert-Beerschem Gesetz und Gl. 3-3 als Produkt der Konzentrationsmatrix \mathbf{C} und der Matrix der Extinktionskoeffizienten \mathbf{e} berechnen, wobei letztere mit Gl. 3-4 ebenfalls in Abhängigkeit der Konzentration dargestellt werden kann. Die zeitabhängigen Specieskonzentrationen, welche die Elemente der Konzentrationsmatrix darstellen, sind die Lösungen der Differentialgleichungen, welche nach Gl. 3-24 aufgestellt werden. Die variablen Parameter, welche in die Berechnung der Konzentrationsmatrix \mathbf{C} einfließen und somit auch eine Anpassung der Modellfunktion an die Messdaten mittels nichtlinearer Least-Squares Verfahren ermöglichen, sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r und Anfangskonzentrationen $c_{i,0}$ des postulierten Reaktionssystems.

Das Ziel der nichtlinearen Parameteranpassung ist die möglichst genaue Nachbildung der Matrix der Messwerte \mathbf{Y} durch die Matrix der Modelldaten \mathbf{F} . Dazu werden die nichtlinearen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit Hilfe eines Algorithmus iterativ verfeinert^[4, 5]. Die beste Matrix der Modelldaten ist dadurch charakterisiert, dass die Fehlerquadratsumme Gl. 3-25 minimal wird. Da jeder Messwert mit einer experimentellen Ungenauigkeit behaftet ist, wird es

nie gelingen, die Messdaten perfekt durch die Modelldaten zu repräsentieren, womit die Fehlerquadratsumme nie den Wert Null annehmen wird.

$$\text{tr}(\mathbf{R}^T \cdot \mathbf{R}) = \text{tr}((\mathbf{F} - \mathbf{Y})^T \cdot (\mathbf{F} - \mathbf{Y})) = \text{Minimum} \quad \text{Gl. 3-25}$$

\mathbf{R} = Matrix der Residuen
 \mathbf{F} = Matrix der Modelldaten
 \mathbf{Y} = Matrix der Messdaten

Auf Grund seines sehr guten Konvergenzverhaltens auch weit vom Minimum entfernt und der schnellen Konvergenz nahe beim Minimum ist der Newton-Gauss-Levenberg/Marquardt Algorithmus, welcher die Gradientenmethode des steilsten Abstiegs mit der Newton Methode einer abgebrochenen Taylor-Reihe kombiniert, eine geeignete Methode für nichtlineare Least-Squares Anpassungen in der Kinetik^[25-29]. Die Verfeinerung der Geschwindigkeitskonstanten, welche auch die Berechnung einer Jacobi-Matrix^[5, 23, 30] und einer Hesse-Matrix^[5, 23, 30] erfordert, kann durch die Bearbeitung der Messwerte \mathbf{Y} mittels Faktoranalyse beschleunigt werden. Die Faktoranalyse wird im nächsten Kapitel erörtert.

Anhand der Grösse der Fehlerquadratsumme aus der Least-Squares Anpassung, durch Vergleichen der Extinktions-Zeit Verläufe von Modell- und Messdaten sowie durch Betrachten der berechneten Spektren, welche über den gesamten Wellenlängenbereich keine negativen Extinktionskoeffizienten besitzen dürfen, lässt sich abschätzen ob ein postuliertes Reaktionsschema zur Repräsentation der Messdaten geeignet ist oder nicht. Dies sind einige der wichtigen Kriterien, welche allerdings noch in Kapitel 3.2.5 ergänzt werden.

3.2.3 Faktoranalyse

Die Faktoranalyse (FA)^[4, 5] ist ein mächtiges mathematisches Instrument zur Aufbearbeitung und Analyse von Multiwellenlängen-Messdaten. Einen hervorragenden und sehr anschaulichen Einblick in die Faktoranalyse in der Chemie gibt das Buch von Malinowski^[3]. In den nun folgenden Abschnitten soll die FA, welche in SPECFIT bei jedem Messdatenimport automatisch abläuft, näher vorgestellt werden.

Die FA beinhaltet eine Eigenwertzerlegung SVD (Singular Value Decomposition, Singularwertzerlegung) der Messdatenmatrix \mathbf{Y} . Mit der SVD der Messdatenmatrix \mathbf{Y} kann die Anzahl farbiger Species einer Reaktionslösung bestimmt werden. Mit Kenntnis der Anzahl farbiger Species gelingt die Elimination jener Daten aus der zerlegten Messdatenmatrix, welche

nur auf Rauschen zurückzuführen sind. Dadurch erhält man einerseits qualitativ hochwertigere, rauschärmere sog. faktorisierte Spektren (siehe Abb. 3-3) und erzielt andererseits erst noch einen Zeitgewinn bei der Anpassung der Modelldaten an die reduzierte Messdatenmenge.

Das Wissen über die Anzahl farbiger Species ist ebenfalls sehr hilfreich bei der Formulierung und Verifizierung des Reaktionsmodells, welches die Messdaten bestmöglich beschreiben soll und dessen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit dem Least-Squares Algorithmus verfeinert werden können.

Praktische Anwendung findet die FA in der EFA ("Evolving Factor Analysis", fortschreitende FA)^[3, 6-8], welche dazu verwendet werden kann, den Zeitpunkt des Auftauchens oder Verschwindens einer Species in der Reaktionslösung zu ermitteln und graphisch darzustellen.

3.2.3.1 Eigenwertzerlegung der Messdaten

Die wellenlängen- und zeitabhängigen Extinktionen der UV-VIS-spektroskopischen Multiwellenlängenmessung (Messdaten) sind in einer Matrix $\mathbf{Y}_{[nm,nw]}$ gespeichert. Dabei repräsentieren die nm Zeilen die Messzeiten und die nw Spalten die Wellenlängen. Die Mathematik zeigt, dass sich jede reelle Datenmatrix $\mathbf{Y}_{[nm,nw]}$ auf genau eine Art durch reelle Eigenwerte und Eigenvektoren darstellen lässt (Kanonische Darstellung)^[17]. $\mathbf{Y}_{[nm,nw]}$ kann somit in ein Produkt der Matrices $\mathbf{U}_{[nm,g]}$, $\mathbf{S}_{[g,g]}$ und $\mathbf{V}_{[g,nw]}$ zerlegt werden (Gl. 3-26). Die Zerlegung in die drei Matrices $\mathbf{U}_{[nm,g]}$, $\mathbf{S}_{[g,g]}$ und $\mathbf{V}_{[g,nw]}$ erfordert auch die Einführung eines neuen Index, welcher mit g bezeichnet wird und zur Indizierung der Spalten in \mathbf{U} , der Zeilen in \mathbf{V} , sowie der Spalten und Zeilen in \mathbf{S} dient. Es gilt zu beachten, dass $\mathbf{S}_{[g,g]}$ nicht mit der Stöchiometriekoeffizientenmatrix aus Kapitel 3.2.1.2 verwechselt werden darf!

$$\mathbf{Y}_{[nm,nw]} = \mathbf{U}_{[nm,g]} \cdot \mathbf{S}_{[g,g]} \cdot \mathbf{V}_{[g,nw]} \quad \text{Gl. 3-26}$$

Die in Gl. 3-26 beschriebene Eigenwertzerlegung SVD ist komplett abstrakt und die dabei erhaltenen Matrices $\mathbf{U}_{[nm,g]}$ und $\mathbf{V}_{[g,nw]}$ haben keine direkte physikalische oder chemische

Bedeutung^[5]. Trotzdem enthält aber $U_{[nm,g]}$ Hinweise zu den Konzentrationen aller Species und $V_{[g,nw]}$ Hinweise über die Form der Spektren.

Die g Spalten der Matrix $U_{[nm,g]}$ enthalten die orthonormierten Eigenvektoren der Momentmatrix $Y \cdot Y^T$. Die g Zeilen der Matrix $V_{[g,nw]}$ enthalten die orthonormierten Eigenvektoren von $Y^T \cdot Y$. Für die orthonormierten Matrices gilt: $U^T \cdot U = I$ und $V \cdot V^T = I$, wobei I die Einheitsmatrix ist.

Die Matrix S ist eine Diagonalmatrix in welcher somit alle Elemente, ausser jenen auf der Diagonalen, gleich Null sind. Auf der Diagonalen enthält $S_{[g,g]}$, nach abnehmender Grösse geordnet, die positiven Quadratwurzeln der entsprechenden Eigenwerte der Momentmatrices $Y^T \cdot Y$ oder $Y \cdot Y^T$. Die Diagonalelemente werden auch als Singularwerte bezeichnet. Die Anzahl g der Spalten, resp. Kolonnen von $S_{[g,g]}$ gibt den Rang der Matrix Y an. Da die Messwerte mit einer experimentellen Ungenauigkeit behaftet sind, wird die Singularwertzerlegung mehr Singularwerte liefern, als es Species in Lösung gibt. Die Matrix Y wird daher immer den maximalen Rang g an Faktoren annehmen, welcher der kleineren der beiden Zahlen nm oder nw entspricht.

Der erste Singularwert ist der wichtigste. Die beiden mit ihm verknüpften Eigenvektoren aus U und V bewirken die grössten Änderung im Datensatz Y . Der Singularwert kann daher auch als Gewichtungsfaktor angesehen werden. Kleine Eigenwerte deuten auf Rauschen hin. Ihre dazugehörigen Spektren bewirken keine signifikanten Änderungen im Datensatz Y und müssen daher nicht berücksichtigt werden. In der Abbildung zu Gl. 3-27 sind diejenigen Eigenwerte und dazugehörigen Eigenvektoren, welche vernachlässigt werden können, gelb markiert.

Wellenlängen
 nw

Zeit
 nm

=

Rang
 g

Zeit
 nm

•

Rang
 g

Rang
 g

•

Wellenlängen
 nw

Rang
 g

$Y_{[nm,nw]} = U_{[nm,g]} \cdot S_{[g,g]} \cdot V_{[g,nw]}$
Gl. 3-27

Gelingt es mittels mathematischen Testverfahren zu bestimmen, wie viele farbige Species vorhanden sind, kann man die Grösse der zerlegten Matrices U , S und V reduzieren.

Es gilt zu beachten, dass linear abhängige Spektren oder parallel verlaufende Konzentrationsprofile zum Verlust eines signifikanten Faktors führen, wohingegen instrumentelle Instabilitäten einen künstlichen Faktor schaffen.

Die neue Eigenvektorenbasis ist so zu wählen, dass sie total ne Faktoren enthält. Die Faktoren ne repräsentieren die Anzahl signifikanter farbiger Species. Als Beispiel ist in Abb. 3-2 die aus der Originaldatenmatrix \mathbf{Y} durch Zerlegung erhaltene \mathbf{V} Matrix dargestellt, welche die Oxygenierung des $\text{Me}_6\text{tren-Cu(I)}$ -Komplexes beschreibt. Die SVD-Analyse ergab vier signifikante Faktoren, welche die farbigen Species des Reaktionssystems bei den Bedingungen darstellen, unter welchen die Messdaten registriert wurden. Der fünfte Faktor enthält praktisch nur noch Rauschen und ist nicht signifikant. Für das in Abb. 3-2 dargestellte System würde ne den Wert 4 annehmen.

Die approximierte Datenmatrix $\mathbf{Y}_{[nm,nw]}$ lässt sich gemäss Gl. 3-28 aus der modifizierten Diagonalmatrix $\mathbf{S}_{[ne,ne]}$ (zu deren Erhalt wurden $g - ne$ Diagonalelemente gleich null gesetzt), sowie den modifizierten Matrices $\mathbf{U}_{[nm,ne]}$ und $\mathbf{V}_{[ne,nw]}$ rekonstruieren, ohne dass dabei wichtige Informationen im Vergleich zur Originaldatenmatrix (Gl. 3-26) verloren gehen^[31]. Abb. 3-3 zeigt, dass die faktorisierten Spektren (untere Bildhälfte) sogar eine deutlich bessere Qualität als die Originalspektren (obere Bildhälfte) aufweisen. Dies ist auf eine Verminderung des Rauschens zurückzuführen, welche erreicht werden konnte, indem zur Rekonstruktion der approximierten Datenmatrix (faktorisierte Spektren) die auf 4 Faktoren ($ne = 4$) komprimierten Matrices $\mathbf{U}_{[nm,ne]}$, $\mathbf{S}_{[ne,ne]}$ und $\mathbf{V}_{[ne,nw]}$ verwendet wurden.

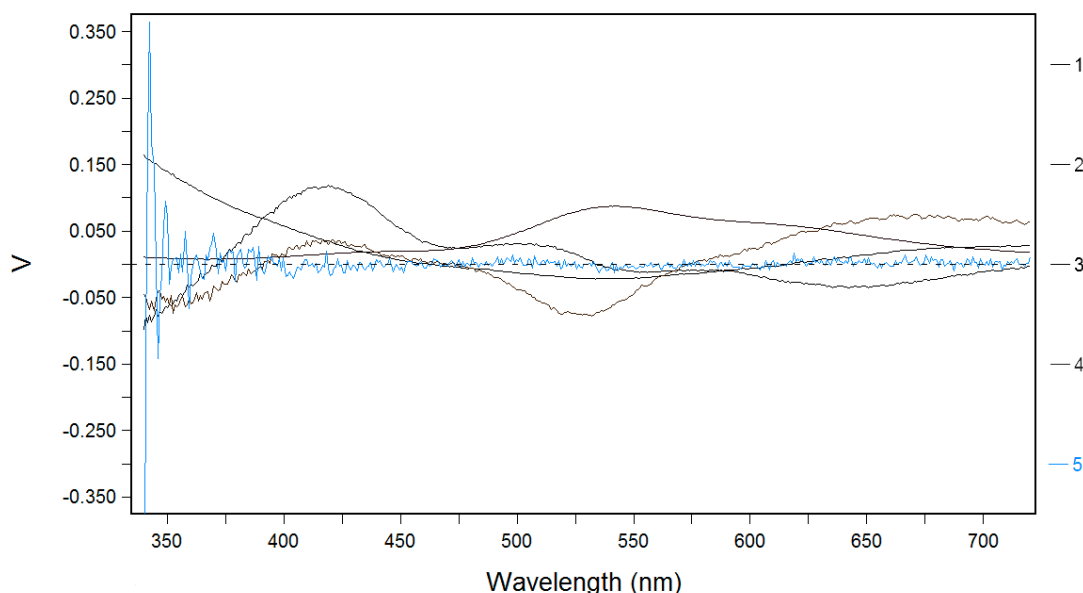


Abb. 3-2 V-Matrix aus den Messdaten der Reaktion einer oxygenierten Lösung von Me_6tren mit einer $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ Lösung. Die SVD-Zerlegung ergibt vier signifikante Faktoren (schwarz). Der fünfte Faktor (blau) ist nicht signifikant.

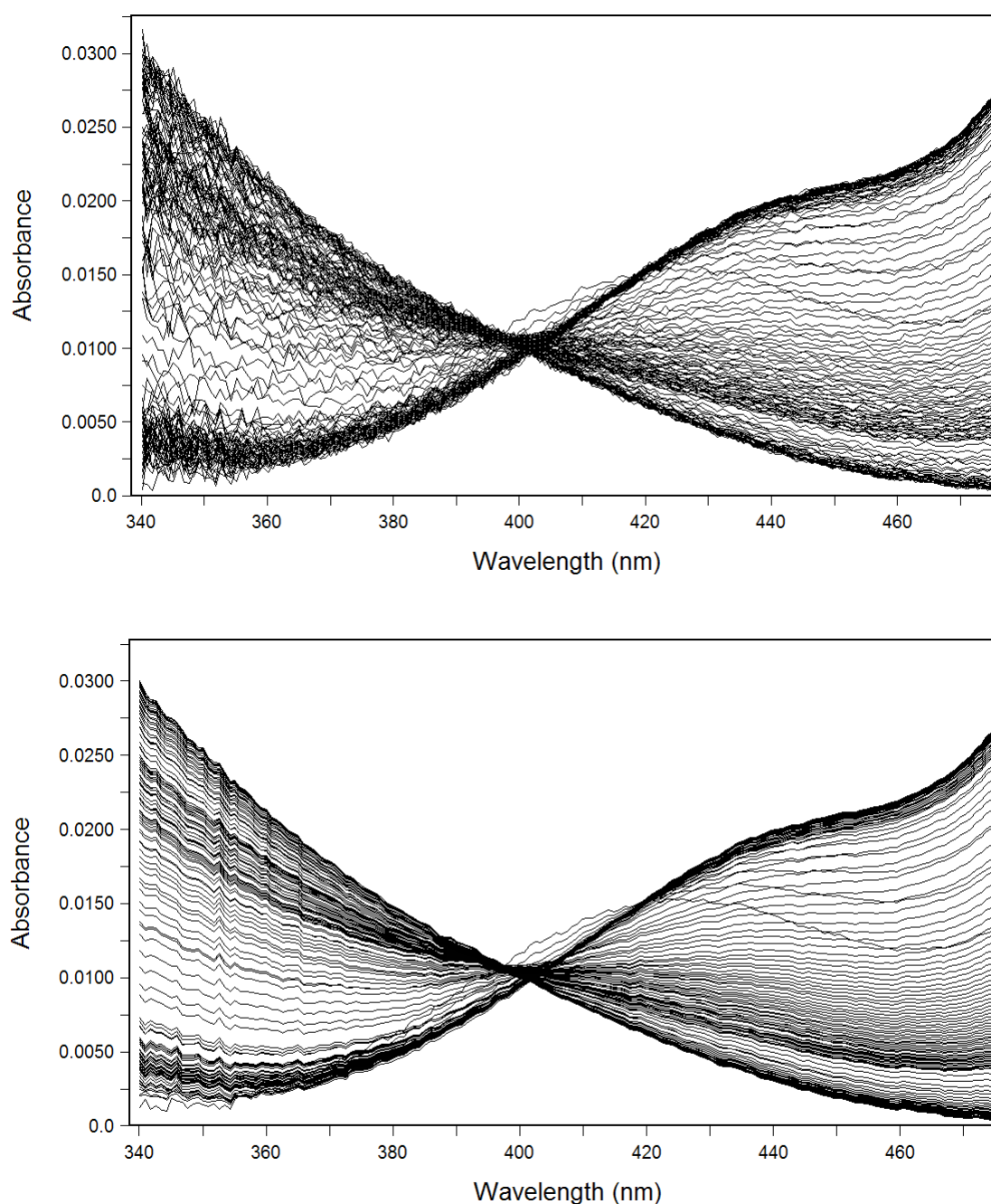
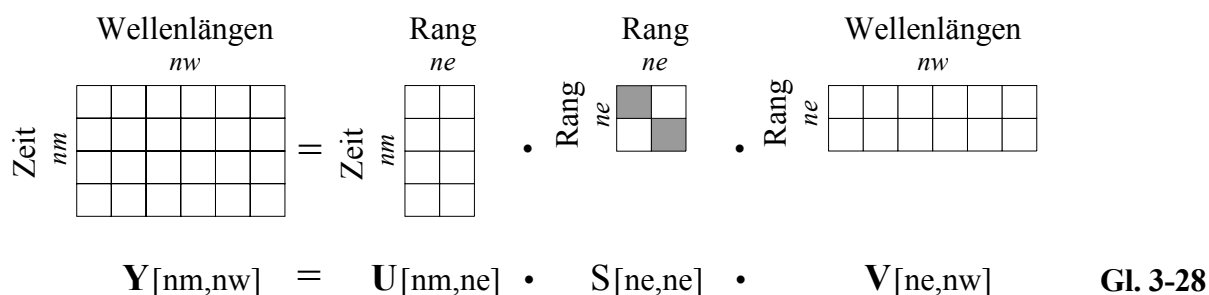


Abb. 3-3 Faktoranalyse als Instrument zur Elimination von Rauschen in den Originalspektren.
Ausschnitt aus der Extinktions-Wellenlängen-Darstellung der UV-VIS Messdaten für die Reaktion einer oxygenierten Lösung von Me₆tren mit einer [Cu^I(CH₃CN)₄]ClO₄ Lösung.

Bild oben: Originalspektren

Bild unten: approximiert rauschärmere faktorisierte Spektren
(4 Faktoren)



$$\mathbf{Y}_{[nm,nw]} = \mathbf{U}_{[nm,ne]} \cdot \mathbf{S}_{[ne,ne]} \cdot \mathbf{V}_{[ne,nw]} \quad \text{Gl. 3-28}$$

In Gl. 3-28 ist die approximierte Datenmatrix $\mathbf{Y}_{[nm,nw]}$ zusammen mit den zugehörigen Eigenvektoren und Eigenwerten aufgeführt. Im Vergleich zu Gl. 3-26 lässt sich erkennen, dass die Anzahl Datenpunkte der Matrices auf der rechten Seite von Gl. 3-28 kleiner wurden, wohingegen sich die Grösse der Datenmatrix auf der linken Seite nicht verändert hat. Die dargestellten Matrices zur Gl. 3-28 besitzen die Dimensionen von maximal $nm = 256$ (Maximale Anzahl aufgezeichneter Spektren pro Messung) und $nw = 512$ (Anzahl Messdioden). Erst unter diesem Hintergrund wird das wahre Ausmass der Reduktion der Datenpunkte auf der rechten Seite von Gl. 3-28 bei Verringerung der Anzahl Faktoren von maximal g auf die signifikante Anzahl ne sichtbar (sehr kleiner Wert wie z.B. $ne = 4$ im vorangehenden Beispiel zu Abb. 3-2).

3.2.3.2 Evolving Factor Analysis

Die "Primary Evolving Factor Analysis" (primary EFA, sinngemäss: Primäre Fortschreitende Faktoranalyse)^[3, 6, 32] erlaubt den Zeitpunkt zu bestimmen und graphisch darzustellen, an welchem eine farbige Species in der Reaktionslösung auftaucht "forward EFA" oder aber aus ihr verschwindet "backward EFA"^[7, 32]. Die Verfolgung der Änderung des Rangs der Messdatenmatrix \mathbf{Y} und die Berechnung der Eigenwerte der Momentmatrix $\mathbf{M} = \mathbf{Y}_i^T \cdot \mathbf{Y}_i$ bei fortschreitender Reaktion und damit grösser werdender Anzahl aufgenommener Spektren, stellt die Grundidee der primären EFA dar. Die FA wird dabei auf die ersten beiden, die ersten 3, 4 ... nm Spektren der Messdatenmatrix angewendet, der Rang der Submatrix \mathbf{Y}_i bestimmt und die dazugehörigen Eigenwerte der Momentmatrix $\mathbf{M} = \mathbf{Y}_i^T \cdot \mathbf{Y}_i$ ($i = 2, 3 \dots nm$) berechnet. \mathbf{Y}_i ist dabei eine Untermatrix, welche aus den i ersten Spektren (Zeilen) der Messdatenmatrix \mathbf{Y} besteht. Sobald in einem neu dazugekommenen Spektrum neue Species an Einfluss gewinnen, werden neue signifikante Faktoren (Eigenwerte) auftauchen, was man deutlich im EFA-Plot am

Anstieg der Kurve sehen kann. Im EFA-Plot wird der Logarithmus der Eigenwerte der Momentmatrix $\log(S)$ gegen die Zeit t aufgetragen.

Abb. 3-4 zeigt als Beispiel den EFA-Plot für die Oxygenierung eines $\text{Me}_6\text{tren-Cu(I)}$ -Komplexes (vgl. Abb. 3-2 und Abb. 3-3). Innerhalb weniger als einer Sekunde überschreiten drei Kurven die Signifikanzgrenze (gestrichelte Linie), womit zu diesem Zeitpunkt bereits drei farbige Species in signifikanten Mengen in der Reaktionslösung vorliegen. Der aus der SVD erhaltene logarithmische Eigenwert der Momentmatrix $\log(S)$ des ersten nicht signifikanten Faktors legt die Signifikanzgrenze fest.

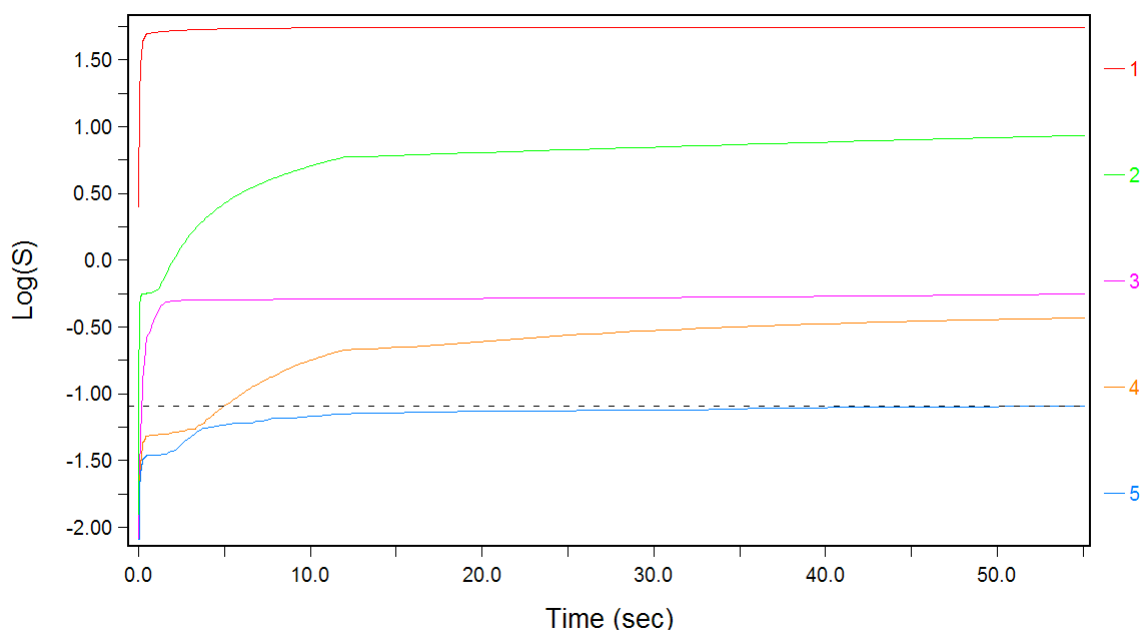


Abb. 3-4 EFA-Plot aus den Messdaten der Reaktion einer oxygenierten Lösung von Me_6tren mit einer $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ Lösung. Die Kurven zeigen, dass vier signifikante Faktoren und ein nicht signifikanter Faktor vorhanden sind. Die vierte Species taucht nach ca. 5 Sekunden in signifikanten Mengen in der Reaktionslösung und in der Messdatenmatrix auf.

In Abb. 3-4 legt die blaue Kurve mit der Nummer 5 die Signifikanzgrenze bei ca. 60 Sekunden auf $\log(S) = -1.091$ fest. Die gelbe Kurve überschreitet die Signifikanzgrenze nach ca. 5 Sekunden. Dies bedeutet, dass ab diesem Zeitpunkt nun vier farbige Species in der Reaktionslösung vorliegen, welche sich auch in der Messdatenmatrix nachweisen lassen. Die blaue Kurve des fünften, nicht signifikanten Faktors überschreitet die durch ihn festgelegte Signifikanzgrenze logischerweise nicht, womit – innerhalb der dargestellten Messzeit von ca.

60 Sekunden - keine fünfte farbige Species in signifikanten Mengen in der Messdatenmatrix nachgewiesen werden kann.

Damit eine Species i , welche in der Reaktion neu gebildet wird, aber auch wirklich im EFA-Plot auftaucht, gibt es einige Bedingungen. Einerseits dürfen weder das Konzentrationsprofil noch das Absorptionsspektrum der Species i eine Linearkombination der vorhergehenden Species sein. Andererseits müssen die Extinktionen der Species i genug gross sein, damit sie nicht im Rauschen untergeht.

Neben der primären EFA existiert auch noch eine iterative EFA. Bei letzterer handelt es sich um eine Variante der Target-Faktoranalyse, welche die quantitative Berechnung der Konzentrationsmatrix und der Absorptionsspektren beinhaltet^[33, 34]. Da diese Methode vor allem bei spektrophotometrischen Titrationen zum Einsatz kommt und für die vorliegende Arbeit nicht verwendet wurde, wird an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen.

3.2.3.3 Berechnungen im Eigenvektorraum

Die Messdatenmatrix lässt sich mit Gl. 3-26 in die Matrices $U_{[nm,g]}$, $S_{[g,g]}$ und $V_{[g,nw]}$ aufspalten, aus welchen schlussendlich die approximierten Matrices $U_{[nm,ne]}$, $S_{[ne,ne]}$ und $V_{[ne,nw]}$ gebildet werden. Sowohl die Messdatenmatrix Y , die Modelldatenmatrix F als auch die besten Näherungen der Spektren \hat{e} lassen sich, durch Multiplikation mit den Eigenvektoren der Spektren V^T , vom realen Raum in den Eigenvektorraum transferieren^[23]. Auch die Least-Squares Anpassung lässt sich im Eigenvektorraum durchführen (Gl. 3-30). Dabei wird die Modelldatenmatrix F' an das Produkt der reduzierten Matrices $U_{[nm,ne]} \cdot S_{[ne,ne]}$ (Gl. 3-29) angepasst.

$$\begin{array}{ccc} \text{Realer Raum} & \xrightarrow[\cdot V^T]{\text{Transformation}} & \text{Eigenvektorraum} \\ \\ Y = U \cdot S \cdot V & \rightarrow & Y' = Y \cdot V^T = U \cdot S \quad \text{Gl. 3-29} \end{array}$$

$$sq = \text{tr}(R^T \cdot R) = (F - Y)^T (F - Y) \rightarrow sq' = \text{tr}(R'^T \cdot R') = (F' - Y')^T (F' - Y') \quad \text{Gl. 3-30}$$

Obwohl die gesamte iterative Verfeinerung im abstrakten Eigenvektorraum durchgeführt wird, gehen weder kinetische noch spektrale Informationen verloren. Mittels Rücktransformation können die realen Spektren jederzeit aus den abstrakten Spektren erhalten werden^[31].

3.2.3.4 Einbau fixer Spektren

Bereits in Kapitel 3.2.1.1 wurde erwähnt, dass Korrelationen zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und den berechneten Speciesspektren Probleme im Konvergenzverhalten des Least-Squares Algorithmus hervorrufen. Probleme bei der Least-Squares Anpassung bereiten auch lineare Abhängigkeiten in Form von parallelen Konzentrationsverläufen farbiger Species. In beiden Fällen kann der Einbezug von bekannten, fixen Spektren \mathbf{e}_k die kinetische Auswertung erleichtern oder gar erst ermöglichen. Fixe Spektren wurden auch in der vorliegenden Arbeit, z.B. bei der Analyse der Oxygenierung von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{N4}}\text{OH})]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, ins Reaktionsmodell eingebunden (siehe Kapitel 3.2.4). Beim Erzeugen fixer Spektren für eine bestimmte Species, gilt es Reaktionsbedingungen zu wählen, bei welchen oben beschriebene Störungen nicht auftreten. So kann man z.B. eine sehr tiefe Temperatur wählen, für welche man in Abwesenheit von störenden Nebenreaktionen oder Zerfällen die gewünschten Fixspektren erstellt. Oftmals wird auch auf das Eduktspektrum (meistens Cu(I)-Komplexspektrum) zurückgegriffen, welches auch aus diesem Grund des öfteren im Anschluss an die Referenzierung aufgenommen wird. Näherungsweise wird angenommen, dass sich diese Fixspektren \mathbf{e}_k , ohne Verfälschung der Auswertungsdaten, auch auf ein anderes Set von Reaktionsbedingungen übertragen lassen. Idealerweise sollte demnach, z.B. ein bei -105°C bestimmtes Fixspektrum eines Peroxokomplexes seine Form und die Grösse der Extinktionskoeffizienten auch bei wärmeren Temperaturen beibehalten und somit ohne Probleme in der Anpassungsrechnung verwendet werden können.

Die fixen Spektren müssen für ihre mathematische Behandlung auch zuerst durch Multiplikation mit der Matrix \mathbf{V}^T in den Eigenvektorraum transformiert werden, wo anschliessend die Least-Squares Anpassung durchgeführt wird. Der mathematische Hintergrund des Einbezugs fixer Spektren ins Reaktionsmodell wurde in der Literatur ausführlich beschrieben^[4, 23, 30].

3.2.3.5 Erweiterung der Eigenvektorbasis

In Kapitel 3.2.3.3 wurde gezeigt, dass die realen Spektren jederzeit wieder aus den abstrakten Spektren des Eigenvektorraumes zurückerhalten werden können. In manchen Fällen treten aber bei der Verwendung fixer Spektren, welche die kinetische Auswertung oftmals erst ermöglichen, nachfolgend beschriebene Probleme bei der Rücktransformation auf. Bei der probeweisen Rücktransformation von solchen, in den Eigenvektorraum der Messdaten

transformierten, bekannten fixen Spektren, liess sich des öfteren eine Deformierung der Spektren beobachten^[23].

Dies rührt daher, dass gerade jene Species, welche den Einbezug von fixen Spektren erfordern, oftmals nur in geringen Konzentrationen in der Reaktionslösung vorhanden sind. Der Messdatensatz vermag diese Species kaum zu repräsentieren und bei der Rücktransformation fehlen daher Informationen, was zu den eben genannten Deformationen führt. Würde diese Deformationen nur bei der Rücktransformation von bereits bekannten fixen Spektren auftreten, so wäre dies weiter nicht schlimm, da man ja bereits im Besitz der undeformierten fixen Spektren ist. Viel gravierender ist die Tatsache, dass auch unbekannte Spektren, welche im Rahmen der nichtlinearen Parameteranpassung berechnet werden, bei der Rücktransformation deformiert werden können. Die Erweiterung der Eigenvektorbasis kann diesen Deformationen entgegenwirken. Mit Hilfe der fixen Spektren und den alten Messwerten lässt sich eine neue Eigenvektorbasis, die sog. erweiterte Eigenvektorbasis erzeugen^[23, 30].

3.2.4 Berechnung von Anfangskonzentrationen aus den ersten Spektren

Sehr schnelle Reaktionen können bereits vor Aufnahme des ersten Spektrums, innerhalb der Mischzeit, erfolgt sein. Es lässt sich somit keine genaue quantitative Angabe über die zugehörige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante machen.

Beispielsweise kann bei der Oxygenierung eines Kupfer(I)-Komplexes A (vgl. Reaktionsmodell aus Gl. 3-31), die Bildung des Superoxokomplexes C bereits innerhalb der Mischzeit abgeschlossen sein. Der Kupfer(I)-Komplex A und der Superoxokomplex C stehen in einem schnellen vorgelagerten Gleichgewicht, aus welchem heraus vergleichsweise langsam der Peroxokomplex D gebildet wird. B stellt eine farblose Species (Sauerstoff) dar. Sind die Gleichgewichtskonzentrationen von A, B und C bekannt, so kann mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes Gl. 3-32 wenigstens die Gleichgewichtskonstante K_1 bestimmt werden.

Die Berechnung einer Gleichgewichtskonstanten erfordert zwingend, dass alle beteiligten Species in bestimmbar Konzentrationen vorliegen. Überdies ist zu beachten, dass für Gl. 3-32 Konzentrationen anstelle von Aktivitäten verwendet wurden und sie daher nur für stark verdünnte Lösungen gilt. Diese Bedingung kann für die zur Messung verwendeten Specieskonzentrationen problemlos erfüllt werden.



$$K_1 = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]} \quad \text{Gl. 3-32}$$

K_1 = Gleichgewichtskonstante
 $[A], [B], [C]$ = Gleichgewichtskonzentrationen


Im folgenden sollen die Gleichgewichtskonzentrationen berechnet werden. Gemäss dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gl. 3-33) setzt sich die Extinktion bei einer Wellenlänge w aus der Summe der Extinktionen aller beteiligter s Species zusammen.

$$F_w = \sum_{s=1}^{ns} C_s \cdot \epsilon_{s,w} \quad \text{Gl. 3-33}$$

F_w = Extinktion bei einer Wellenlänge w
 C_s = Konzentration der s -ten Species
 $\epsilon_{s,w}$ = Extinktionskoeffizient der s -ten Species bei einer Wellenlänge w

Das Lambert-Beersche Gesetz lässt sich für mehrere Wellenlängen w auch in der Matrixschreibweise formulieren (vgl. Gl. 3-3). Zum Aufstellen der darin enthaltenen Modelldatenmatrix $\mathbf{F}_{[nm,nw]}$ (mit den berechneten Extinktionen) wurde die Konzentrationsmatrix $\mathbf{C}_{[nm,ns]}$ (mit den zu verfeinernden Konzentrationen) sowie die damit verbundene Matrix der Extinktionskoeffizienten $\mathbf{e}_{[ns,nw]}$ (mit den Speciesspektren) verwendet.

Im vorliegenden Fall sollen die Specieskonzentrationen für den Zeitpunkt der Aufnahme des ersten Originalspektrums bestimmt werden. Dementsprechend stellt Gl. 3-34 eine vereinfachte Variante von Gl. 3-3 dar, in welcher die Matrices nur für eine einzige Messung $nm = 1$ formuliert wurden. In Gl. 3-34 reduziert sich somit die Matrix \mathbf{F} aus Gl. 3-3 zum Vektor $F_{[1]}$ und die Matrix \mathbf{C} zum Vektor $C_{[1]}$. Die Extinktionskoeffizientenmatrix \mathbf{e} mit allen Speciesspektren bleibt unverändert erhalten.

$$F_{[1]} = C_{[1]} \cdot e \quad \text{Gl. 3-34}$$


- $F_{[1]}$ = Zeilenvektor der berechneten Extinktionen aller Wellenlängen zum Zeitpunkt des ersten Spektrums (Modelldaten)
 $C_{[1]}$ = Zeilenvektor mit den anzupassenden Konzentrationen zum Zeitpunkt des ersten Spektrums
 e = Extinktionskoeffizientenmatrix mit den bekannten Speciesspektren

Im vorliegenden Fall lässt sich $F_{[1]}$ durch das gemessene erste Originalspektrum $Y_{[1]}$ beschreiben. Im ersten aufgenommenen Originalspektrum $Y_{[1]}$ der Oxygenierung der Kupfer(I)-Komplexlösung sind Anteile der Speciesspektren A, C und D vorhanden. Um den Vektor der Konzentrationen der Species zum Zeitpunkt der ersten Messung $C_{[1]}$ berechnen zu können, müssen ebenfalls die Spektren der Species A, C und D, welche zur Matrix e zusammengesetzt werden, bekannt sein. Die Bestimmung des Vektors der Specieskonzentrationen $C_{[1]}$ erfolgt wieder durch lineare Regression^[35] (siehe Gl. 3-35).

$$Y_{[1]} \cdot e^T \cdot (e \cdot e^T)^{-1} = C_{[1]} \quad \text{Gl. 3-35}$$

Abb. 3-5 zeigt anschaulich, dass dabei aus dem Zeilenvektor der Extinktionen des ersten Spektrums $Y_{[1]}$ wiederum ein Zeilenvektor mit den gesuchten Gleichgewichtskonzentrationen $C_{[1]}$ erhalten werden kann.

Die lineare Regression (Gl. 3-35) wurde mit einem MATLAB Programm durchgeführt. Durch die lineare Regression allfällig negativ berechnete Specieskonzentrationen, müssen auf sehr kleine positive Werte (z.B. 10^{-7}) gesetzt werden. Anschliessend können alle Specieskonzentrationen unter Berücksichtigung der vorliegenden Stöchiometrie auf die Metalltotalkonzentration normiert werden. Danach lässt sich die Gleichgewichtskonzentration der farblosen Species B unter Berücksichtigung ihrer Totalkonzentration, der Stöchiometrie und den berechneten Gleichgewichtskonzentrationen von C und D bestimmen. Einsetzen der Gleichgewichtskonzentrationen der Species A, B und C in Gl. 3-31 liefert schlussendlich den gesuchten Wert der Gleichgewichtskonstante K .

Nach eben beschriebener Prozedur wurden für eine Reihe von verschiedenen Messserien und Temperaturen die Gleichgewichtskonstanten berechnet, mit ihnen eine lineare Regression durchgeführt und dabei die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ anhand der Steigung und die Standardreaktionsentropie $\Delta_r S^\circ$ anhand des Achsenabschnitts bestimmt. Mehr dazu im folgenden Kapitel.

$$Y_{[1]} \cdot e^T \cdot (e \cdot e^T)^{-1} = C_{[1]}$$

$$\begin{matrix} \text{1x6} & \cdot & \text{6x4} & \cdot & \left(\begin{matrix} \text{4x4} & \cdot & \text{4x4} \end{matrix} \right)^{-1} & = & \text{1x4} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \text{4x4} & \cdot & \text{4x4}^{-1} & = & \text{4x4} \end{matrix}$$

Abb. 3-5 Lineare Regression zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen

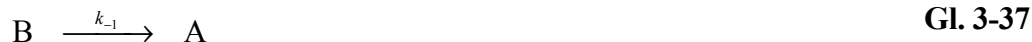
3.2.5 Bestimmung von kinetischen und thermodynamischen Parametern

In diesem Abschnitt soll nun erklärt werden, wie sich die kinetischen Parameter ausgehend von den verfeinerten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnen lassen. Auch die Bestimmung der thermodynamischen Parameter und deren Verknüpfung mit den kinetischen Parametern soll erwähnt werden.

Die van't Hoff Gleichung (Gl. 3-49 und Gl. 3-52) dient zur Berechnung der thermodynamischen Parameter und beruht auf dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik^[9, 36, 37].

Mit Hilfe der Eyring Gleichung (Gl. 3-45 und Gl. 3-46) lassen sich, ausgehend von den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger berechnen. Die Eyring Gleichung lässt sich mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes herleiten^[9, 38, 39], wozu man eine unimolekulare Reaktion untersucht (siehe

Gl. 3-36). Die Eyring-Gleichung liesse sich für eine Rückreaktion (siehe Gl. 3-37) analog herleiten, worauf aber verzichtet wurde.



Die Reaktion von A nach B (Gl. 3-36) verläuft gemäss dieser Theorie über einen Übergangszustand, der die reaktiven Moleküle A^\ddagger beinhaltet. Die den Übergangszustand populierenden reaktiven Moleküle A^\ddagger stehen dabei im Gleichgewicht mit den unreaktiven Molekülen A. Die dazugehörige Gleichgewichtskonstante wird mit K^\ddagger bezeichnet:



Das Massenwirkungsgesetz für das Gleichgewicht (Gl. 3-38) mit $K^\ddagger = \frac{k_1^\ddagger}{k_{-1}^\ddagger}$, aufgelöst nach $[A^\ddagger]$ ergibt:

$$[A^\ddagger] = K^\ddagger \cdot [A] \quad \text{Gl. 3-39}$$

Da wir angenommen haben, dass nur reaktive Moleküle A^\ddagger die Transformation zu B schaffen, lässt sich die Geschwindigkeit der Reaktion von $A^\ddagger \xrightarrow{k^\ddagger} B$ mit der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit gleichsetzen:

$$k_1 \cdot [A] = k^\ddagger \cdot [A^\ddagger] \quad \text{Gl. 3-40}$$

Einsetzen von Gl. 3-39 in Gl. 3-40 ergibt:

$$k_1 = k^\ddagger \cdot K^\ddagger \quad \text{Gl. 3-41}$$

Die statistische Thermodynamik liefert folgenden Term für k^\ddagger [9]:

$$k^\ddagger = \frac{\kappa \cdot k_B \cdot T}{h} \quad \text{Gl. 3-42}$$

$$\begin{aligned} h &= \text{Plancksches Wirkungsquantum} = 6.6260755(40) \cdot 10^{-34} \text{ Js}^{[40]} \\ k_B &= \text{Boltzmann-Konstante} = 1.380658(12) \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} [40] \end{aligned}$$

κ wird Transmissionskoeffizient genannt. Er berücksichtigt, dass nicht jedes Molekül, welches den Übergangszustand erreicht, diesen überschreitet und zur Produktseite weiterreagiert, sondern auch wieder zu den Edukten zurückreagieren kann. Meistens wird der Transmissionskoeffizient $\kappa = 1$ gesetzt^[9].

Gl. 3-42 eingesetzt in Gl. 3-41 ergibt:

$$k_1 = \frac{\kappa \cdot k_B \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger \quad \text{Gl. 3-43}$$

Zudem gilt:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger = -R \cdot T \cdot \ln(K^\ddagger) \quad \text{Gl. 3-44}$$

Gl. 3-44 nach K^\ddagger aufgelöst und in Gl. 3-43 eingesetzt liefert die Eyring-Gleichung, welche die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten beschreibt ($\kappa = 1$):

$$k_1(T) = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)} \quad \text{Gl. 3-45}$$

Von praktischer Bedeutung ist die logarithmische Form der Eyring-Gleichung Gl. 3-45:

$$\ln\left(\frac{k_1(T) \cdot h}{k_B \cdot T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad \text{Gl. 3-46}$$

Gl. 3-46 stellt eine Geradengleichung der Form $y = m \cdot x + q$ dar. Trägt man $x = 1/T$ gegen $y = \ln\left(\frac{k_1(T) \cdot h}{k_B \cdot T}\right)$ auf, lässt sich die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger aus der Steigung m berechnen:

$\Delta H^\ddagger = -R \cdot m$ (kJmol⁻¹) und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger aus dem Achsenabschnitt q :
 $\Delta S^\ddagger = R \cdot q$ (Jmol⁻¹K⁻¹).

Die Darstellung der aus den Messdaten ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Form der Eyring-Gleichung ist ein wichtiges Instrument zur Beurteilung der Korrektheit des zugrundeliegenden postulierten Reaktionsmodells. Mehr dazu siehe am Ende dieses Abschnitts.

Bereits am Anfang dieses Kapitels wurde erwähnt, dass die van't Hoff Gleichung (Gl. 3-49) auf dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik sowie dem Massenwirkungsgesetz

beruht. Sie lässt sich rasch durch Gleichsetzen von Gl. 3-47 und Gl. 3-48 sowie Auflösen nach $\ln(K(T))$ herleiten.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ \quad \text{Gl. 3-47}$$

$$\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K(T)) \quad \text{Gl. 3-48}$$

$$\ln(K(T)) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad \text{Gl. 3-49}$$

Gl. 3-49 stellt ebenfalls eine Geradengleichung der Form $y = m \cdot x + q$ dar. Trägt man $y = \ln(K(T))$ gegen $x = 1/T$ auf, lässt sich die Standardbildungsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ aus der Steigung m berechnen: $\Delta_r H^\circ = -R \cdot m$ (kJmol^{-1}) und die Standardbildungsentropie $\Delta_r S^\circ$ aus dem Achsenabschnitt q : $\Delta_r S^\circ = R \cdot q$ ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Die van't Hoff Gleichung, welche die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K beschreibt, lässt sich auch mit Hilfe der Eyring-Gleichung (Gl. 3-45) auf kinetischem Weg herleiten: Die beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion $k_{(+1)}$ und der Rückreaktion $k_{(-1)}$ eines Gleichgewichts (vgl. Gl. 3-36), lassen sich in Gl. 3-50 durch die Eyring-Gleichung (Gl. 3-45) ersetzen:

$$K = \frac{k_{(+1)}}{k_{(-1)}} \quad \text{Gl. 3-50}$$

$$K(T) = \frac{k_{(+1)}}{k_{(-1)}} = e^{\left(-\frac{\Delta H_{(+1)}^\ddagger}{R \cdot T} + \frac{\Delta H_{(-1)}^\ddagger}{R \cdot T}\right)} \cdot e^{\left(\frac{\Delta S_{(+1)}^\ddagger}{R} - \frac{\Delta S_{(-1)}^\ddagger}{R}\right)} \quad \text{Gl. 3-51}$$

$\Delta_r H^\circ = \Delta H_{(+1)}^\ddagger - \Delta H_{(-1)}^\ddagger$ und $\Delta_r S^\circ = \Delta S_{(+1)}^\ddagger - \Delta S_{(-1)}^\ddagger$ eingesetzt in Gl. 3-51 liefert die van't Hoff-Gleichung:

$$K(T) = e^{\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)} \quad \text{Gl. 3-52}$$

Auch Gleichung Gl. 3-52 lässt sich logarithmisch darstellen, womit wir wieder Gl. 3-49 erhalten, welche wir bereits oben hergeleitet haben.

Wurden die Geschwindigkeitskonstanten gemäss der Eyring-Gleichung für alle Messserien mit den unterschiedlichen Konzentrationen aufgezeichnet, sollte eine Schar von Punkten sichtbar sein, welche in einem engen Bereich um die zu berechnende Regressionsgerade herum streuen. Die lineare Regression wurde mit Hilfe des in EXCEL eingebauten "Analysis ToolPak" durchgeführt. Fällt eine Messserie aus dem Gesamtbild heraus, ist spätestens der Zeitpunkt gekommen, nochmals zu prüfen, ob die zu den k -Werten zugehörigen berechneten Spektren und Extinktionskoeffizienten sinnvoll sind oder nicht.

Damit ein postuliertes Reaktionsmodell als gültig angenommen werden kann, ist es zwingend, dass sowohl die berechneten Spektren und Extinktionskoeffizienten sinnvoll sind als auch die Anpassung der Modelldaten an die Messdaten bei verschiedenen Wellenlängen akzeptabel ist, was sich anhand der Standardabweichung beurteilen lässt. Überdies müssen, wie weiter oben erwähnt wurde, auch die Eyring-Plots akzeptabel sein.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde die Gleichgewichtskonstante K auf zwei verschiedene Arten bestimmt.

- Können die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion einer Gleichgewichtsreaktion erfolgreich bestimmt werden, empfiehlt es sich K mit Hilfe von Gl. 3-50 zu berechnen, womit K auf kinetischem Weg bestimmt wird.
- Kann eine der beiden Geschwindigkeitskonstanten nicht bestimmt werden, so lässt sich K nicht auf kinetischem Weg bestimmen. Bei Kenntnis der Gleichgewichtskonzentrationen lässt sich K mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes auf thermodynamischem Weg bestimmen. Die Gleichgewichtskonzentrationen lassen sich bei Kenntnis der Speciesspektren aller in der Reaktionslösung vorhandenen signifikanten Species aus den ersten Spektren mit Hilfe von Gl. 3-35 bestimmen. Die Speciesspektren wurden auf Basis eines Reaktionsmodells erstellt, dessen Gültigkeit mit Hilfe des van't Hoff-Plots überprüft werden kann: Das Aufzeichnen von van't Hoff-Plots der Messserien mit unterschiedlichen Konzentrationen sollte zu einer Punkteschar führen, welche innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs eine Gerade beschreibt. Die Streuung darf nicht zu gross sein und keine Messserie darf aus dem Rahmen fallen.

3.3 Literaturverzeichnis

- [1] Rodiguin, N.M., Rodiguina, E.N., *Consecutive Chemical Reactions*. **1963**. D. Van Nostrand Company: New Jersey, Toronto, New York, London. 1-136.
- [2] Raidt, M., *Dissertation*, **2002**. Departement Chemie, Universität Basel, Basel.
- [3] Malinowski, E.R., *Factor Analysis in Chemistry*. 2. **1991**. John Wiley & Sons: NY, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- [4] Gampp, H., Maeder, M., Meyer, C.J., Zuberbühler, A.D., *Talanta*, **1985**, 32, 95-101.
- [5] Maeder, M., Zuberbuehler, A.D., *Anal. Chem.*, **1990**, 62, 2220-2224.
- [6] Gampp, H., Maeder, M., Meyer, C.J., Zuberbühler, A.D., *Talanta*, **1986**, 33, 943-951.
- [7] Gampp, H., Maeder, M., Meyer, C.J., Zuberbuehler, A.D., *Comments on Inorganic Chemistry*, **1987**, 6, 41-60.
- [8] Gampp, H., Maeder, M., Meyer, C.J., Zuberbühler, A.D., *Talanta*, **1985**, 32, 1133-1139.
- [9] Atkins, P.W., *Physical Chemistry*. 5th. **1994**. Oxford University Press: Oxford, Melbourne, Tokyo.
- [10] Skoog, D.A., Leary, J.J., *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. **1996**. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York. 137 - 148.
- [11] Gampp, H., Maeder, M., Zuberbühler, A.D., *Talanta*, **1980**, 27, 1037-1045.
- [12] Lawton, W.H., Sylvestre, E.A., *Technometrics*, **1971**, 13, 461.
- [13] Legget, D.J., McBryde, W.A.E., *Anal. Chem.*, **1975**, 47, 1065.
- [14] Engeln-Müllges, G., Reutter, F., *Numerische Mathematik für Ingenieure*. **1985**. BI: Mannheim.
- [15] Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., *Numerical Recipes*. **1986**. Cambridge University Press: Cambridge, NY, Port, Chester, Melbourne, Sydney. 547 - 577.
- [16] Grigorieff, R.D., *Numerik gewöhnlicher Differentialgleichungen*. Vol. 1. **1972**. Teubner: Stuttgart.
- [17] Bronstein, I.N., Semendjajew, K.A., Musiol, G., Mühlig, H., *Taschenbuch der Mathematik*. 2. **1995**. Verlag Harri Deutsch: Thun, Frankfurt am Main. 769.
- [18] Gear, C.W., *Communications of the ACM*, **1971**, 14, 185 - 190.
- [19] Gear, C.W., *Communications of the ACM*, **1971**, 14, 176 -179.
- [20] Aiken, R.C., *Stiff Computation*. **1985**. Oxford University Press: Nex York , Oxford. 420 - 430.
- [21] Holmes, M.H., Bell, J., *Journal of Computational Chemistry*, **1991**, 12, 1223 - 1231.
- [22] Stabler, R.N., Chessick, J.P., *International Journal of Chemical Kinetics*, **1978**, X, 461 - 469.
- [23] Jung, B., *Dissertation*, **1995**. Departement Chemie, Universität Basel, Basel.

- [24] Edelson, D., *Computers & Chemistry*, **1976**, 1, 29 - 33.
- [25] Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., *Numerical Recipes*. **1986**. Cambridge University Press: Cambridge, NY, Port, Chester, Melbourne, Sydney. 683.
- [26] Saastad, O.W., Uggerud, E., *Physica Scripta*, **1991**, 38, 88-90.
- [27] Marquardt, D.W., *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **1963**, 11, 431-441.
- [28] Levenberg, K., *Quart. Appl. Math.*, **1944**, 2, 164-168.
- [29] Bevington, P.R., *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science*. **1969**. McGraw-Hill: N.Y. 204-206.
- [30] Neuhold, B., *Dissertation*, **2000**. Departement Chemie, Universität Basel, Basel.
- [31] Bonneau, R., Wirz, J., Zuberbühler, A.D., *Pure Appl. Chem.*, **1997**, 69, 979-992.
- [32] Gampp, H., Maeder, M., Zuberbühler, A.D., *Trac-Trends Anal. Chem.*, **1988**, 7, 147-150.
- [33] Gampp, H., Maeder, M., Meyer, C.J., Zuberbühler, A.D., *Chimia*, **1985**, 39, 315-317.
- [34] Maeder, M., Zuberbuehler, A.D., *Anal. Chim. Acta*, **1986**, 181, 287.
- [35] Flury, B., Riedwyl, H., *Angewandte multivariate Statistik*. **1993**. Gustav Fischer Verlag: Stuttgart. 174-175.
- [36] Reich, R., *Thermodynamik*. 2. Auflage. **1993**. VCH: Weinheim, New York, Basel, Cambridge. 1-345.
- [37] Zuberbühler, A.D., *Mitschrift zur Einführungsvorlesung in die Chemie*. **1994**, Departement Chemie, Universität Basel.
- [38] Wedler, G., *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 4te. **1997**. Wiley-VCH: Weinheim.
- [39] Quack, M., *Molekulare Thermodynamik und Kinetik / Teil I: Chemische Reaktionskinetik*. **1986**. Verlag der Fachvereine Zürich: Zürich.
- [40] DMK/DPK, *Formeln und Tafeln: Mathematik - Physik*. 4. ed. **1988**. Orell Füssli Verlag: Zürich. 165.

4. Resultate und Diskussion

4.1 Einleitung

Für die vorliegende Arbeit wurde die Oxygenierung von sechs verschiedenen Kupfer(I)-Komplexsystemen mittels UV-VIS Spektroskopie vermessen. Im folgenden sollen die Resultate der Auswertung der Tieftemperatur Kinetikmessungen dargelegt und mit ähnlichen Systemen verglichen werden.

In jenen Systemen, bei welchen ein allgemeingültiger Reaktionsmechanismus gefunden und verifiziert werden konnte, wird dieser zusammen mit dem Weg, welcher zu diesem führte präsentiert. In jenen Fällen, wo kein eindeutiger Reaktionsmechanismus gefunden werden konnte, wird anhand anschaulicher Grafiken erklärt, weshalb dies nicht möglich war und welche Merkmale ein möglicher Mechanismus sicher aufweisen müsste.

Sowohl die Modellanpassungen der Single- als auch der Multiwellenlängenmessungen wurden mit dem Programm SPECFIT durchgeführt, welches zusammen mit der ihm zugrundeliegenden Theorie in Kapitel 3 (theoretischer Teil) vorgestellt wurde. Für die lineare Regression zur Bestimmung der Konzentrationen der beteiligten Species in den ersten Spektren des $L^{N4}OH$ -Systems und für verschiedene weitere kleineren Hilfsrechnungen und Darstellungen der Messergebnisse, wurden die Programme MATLAB und EXCEL verwendet. Die Darstellung der kinetischen und thermodynamischen Daten erfolgt jeweils in tabellarischer Kurzform gegen Ende des Abschnitts von zwei jeweils vergleichbaren Systemen (UN und $N5'$, $L^{N3}OH$ und $L^{N4}OH$ sowie TMPA und Me_6tren). Einen besonderen Stellenwert werden bei der Präsentation der Messdaten auch die Zerfallsreaktionen einnehmen. So setzt sich z.B. der irreversible Zerfall (Hydroxylierungsreaktion) des Peroxokomplexes beim UN-System (Kapitel 4.2) aus einem thermischen und einem photochemischen Anteil zusammen. Mit dem im experimentellen Teil beschriebenen Singlewavelength Geräteaufbau konnte der photochemische Anteil erfolgreich eliminiert werden (siehe Kapitel 4.2.6).

Im folgenden soll kurz erwähnt werden, wie eine kinetische Analyse abläuft:

Der Grundstein für die erfolgreiche Auswertung eines Systems, wird bereits bei der Datenaufzeichnung gelegt. Es gilt zunächst die Kupfer(I)-Komplex- und Sauerstoffkonzentrationen der Messserien festzulegen. Um Aussagen über die Kupfer(I)-Komplex- und Sauerstoffabhängigkeit machen zu können sind mindestens vier Messserien erforderlich, wovon sich jeweils zwei Serien nur in einem Parameter unterscheiden dürfen.

Auch die Zeitbasen haben zusammen mit der Dauer der Datenregistrierung einen erheblichen Einfluss auf die Auswertbarkeit der Daten. Besonders bei Zerfällen müssen lange Messzeiten in Kauf genommen werden. Bei kleinen Messzeiten ist der Kurvenverlauf des k -Werts für eine Reaktion erster Ordnung im Konzentrations-Zeit Diagramm praktisch nicht von jenem einer Reaktion zweiter Ordnung zu unterscheiden.

Auch der Vergleich von je zwei Messserien aus der eben erwähnten Vierermatrix der Vergleichsmessungen ist ein wertvolles Instrument zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich dem Kupfer(I)-Komplex und Sauerstoff.

Bereits während dem Aufzeichnen der Messdaten lassen sich anhand der Bandenlagen und deren Intensitäten im Originalspektrum Hinweise auf das Bindungsmuster des Sauerstoffs ans Kupferzentrum sowie die Existenz allfällig gebildeter Zwischenprodukte gewinnen. Die Übersicht über die bekannten Kupfer- und Sauerstoffaddukte aus Kapitel 1 kann hierbei äusserst wertvoll sein.

Die Singular Value Decomposition (SVD) liefert einen wichtigen Hinweis über die Anzahl signifikanter farbiger Species. Graphisch anschaulich lässt sich der Zeitpunkt des Auftauchens einer neuen signifikanten farbigen Species mit Hilfe der Evolving Factor Analysis (EFA) aufzeigen, auf welche im Verlauf der vorliegenden Arbeit mehrmals zurückgegriffen wurde.

Mit Hilfe dieser Beobachtungen, lässt sich ein einfaches Reaktionsmodell aufstellen, mit welchem die ersten Anpassungsrechnungen durchgeführt werden können. Um dessen Gültigkeit zu untersuchen, werden u.a. auch die mit dem Least Squares Verfahren verfeinerten Geschwindigkeitskonstanten über einen möglichst grossen Temperaturbereich hinweg in der Eyring Darstellung aufgezeichnet. Ein wichtiges Indiz dafür, dass der verwendete Reaktionsmechanismus richtig sein könnte ist gegeben, wenn in der Eyring Darstellung eine saubere Gerade mit einer hinreichend kleinen Standardabweichung erhalten wird. Zwischen den verschiedenen Serien dürfen überdies keine wesentlichen Unterschiede zu erkennen sein. Auch die berechneten Spektren für die farbigen Species des postulierten Reaktionsmechanismus müssen über die verschiedenen Serien hinweg konsistent und dürfen nirgends negativ sein. Den Extinktionskoeffizienten kommt eine besondere Bedeutung zu. Extinktionskoeffizienten sind Materialkonstanten. Daher muss bei gleicher Temperatur eine Species in allen Messserien das gleiche berechnete Spektrum besitzen. Ist für eine Species der Extinktionskoeffizient aus anderen Quellen bekannt, sollte auch das berechnete Spektrum in etwa den gleichen Extinktionskoeffizienten aufweisen. Die Maxima der Extinktionskoeffizienten einer Species aus den berechneten Spektren lassen sich gegen die Temperatur T auftragen. Ein Reaktionsmechanismus, welcher die Messdaten richtig zu repräsentieren vermag, führt zu

konstanten oder linear abnehmenden Extinktionskoeffizient-Zeit-Verläufen. Ein anderes Verhalten ist Indiz dafür, dass der postulierte Reaktionsmechanismus angepasst werden muss. Im einfachsten Fall kann der Einbezug einer Rückreaktion oder einer weiteren Zerfallsreaktion Abhilfe schaffen. Selbstverständlich müssen auch die Extinktionskoeffizienten, Spektren und Anpassungen obigen Kriterien und jenen am Ende von Kapitel 3 genügen, damit angenommen werden darf, dass ein postulierter Reaktionsmechanismus repräsentativ ist und die experimentellen Beobachtungen zu beschreiben vermag.

4.2 Oxygenierung von $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{UN})](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{N5}')](\text{ClO}_4)_2$ in CH_2Cl_2

4.2.1 Vermessene und ähnliche Systeme im Überblick

Einen wichtigen Stellenwert in der Forschung der Guppen Karlin und Zuberbühler nehmen Kupfer(I)-Komplexe mit verbrückten bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin (PY2) Einheiten ein. Einige Verbindungen wie z.B. die dreizähligen Dikupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{R-XYL-H})]^{2+}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{MeO}, t\text{-Bu}, \text{F}, \text{CN}, \text{NO}_2$)^[1-5] können unter milden Bedingungen mit Disauerstoff eine C-H Bindung oxydieren und sind somit Modellverbindungen einer Monooxygenase (z.B. Tyrosinase^[6-13]), mit der Fähigkeit zur aromatischen Hydroxylierung. Die $[\text{Cu}_2(\text{R-XYL-H})]^{2+}$ -Komplexe besitzen Xylyl Liganden mit je zwei chelatbildenden bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin (PY2) Einheiten und einem 5-R Substituenten. Sehr niedrige Aktivierungsenthalpien und stark negative Aktivierungsentropien^[4] sind ein Indiz dafür, dass der Peroxokomplex $[\text{Cu}_2(\text{R-XYL-H})(\text{O}_2)]^{2+}$, welcher in kinetischen aber nicht in UV-VIS-Benchtop-Experimenten nachgewiesen werden kann, wahrscheinlich via ein experimentell nicht beobachtbares Zwischenprodukt gebildet wird. Die Freisetzung von O_2 ist enthalpisch gehemmt und besitzt einen Substituenteneffekt^[4], welcher sich möglicherweise auf die unmittelbare Nachbarschaft der elektrophilen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2^{2-}$ -Gruppe zum π -System von Xylyl zurückführen lässt. Der Zerfall des Peroxo-Komplexes beinhaltet einen thermischen und einen photochemischen Anteil.

Der Komplex $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{UN})](\text{PF}_6)_2$ ist mit dem H-XYL-H Komplex strukturell eng verwandt (siehe Abb. 4-1). Eine der zwei bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin-Einheiten ist wie in XYL-H über eine Methylengruppe mit dem Benzolring verbunden. Die andere bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin-Einheit ist jedoch direkt mit dem Benzolring verbunden, wodurch der UN Ligand im Dikupfer(I)-Komplexe eine erhebliche sterische Beanspruchung aufweist. Der unsymmetrische Ligand UN soll dazu dienen, die Auswirkungen dieses strukturellen Zwangs auf die Kinetik und

Thermodynamik der Oxygenierung des Dikupfer(I)-UN-Komplexes sowie den Zerfall des dabei entstehenden Peroxo-Dikupfer(II)-UN-Komplexes zu studieren.

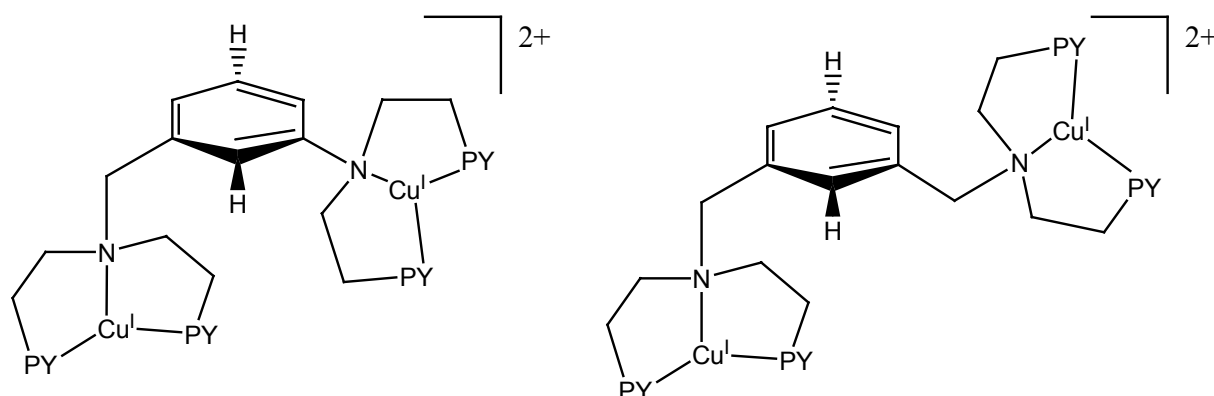


Abb. 4-1 Unsymmetrischer UN-Dikupfer(I)-Komplex (links) und strukturell verwandter symmetrischer H-XYL-H Dikupfer(I)-Komplex (rechts); PY = Pyridin

Wie weiter unten noch gezeigt wird, entsteht auch bei der Oxygenierung im UN-System ein Hydroxylierungsprodukt mit einem phenoxo- und hydroxoverbrückten Dikupfer(II)-Zentrum. Die eben angesprochene sterische Beanspruchung lässt sich deutlich in der Röntgenstruktur dieses Hydroxylierungsproduktes $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN-O}^-)(\text{OH})](\text{PF}_6)_2$, an der sog. Butterfly-Geometrie des Kerns, erkennen (Abb. 4-2).

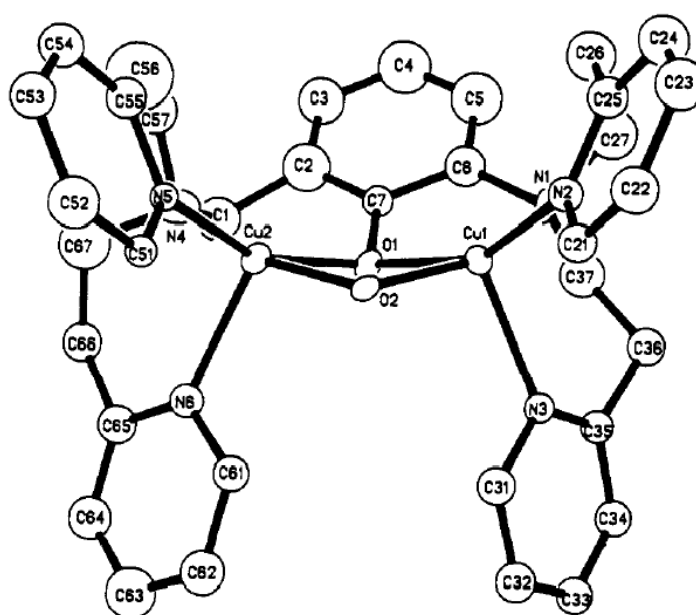


Abb. 4-2 Butterfly-Struktur im Kern des Hydroxylierungsprodukts des UN-Systems^[14]

Die dinuklearen $[\text{Cu}_2(\text{Nn})]^{2+}$ Verbindungen ($n = 3, 4$ oder 5)^[15-20] besitzen an Stelle der Xylyl-Brücke eine $-(\text{CH}_2)_n-$ Alkyl-Kette, welche die zwei bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin-Einheiten verbindet. Bei -80°C sind die Sauerstoffadukte der $[\text{Cu}_2(\text{Nn})]^{2+}$ Verbindungen in CH_2Cl_2 für mehrere Stunden stabil. Das Reaktionsschema für die Oxygenierung der Dikupfer(I)-Nn-Komplexe ist unterschiedlich zwischen Hochtemperaturbereich (253 bis 283 K) und Tieftemperaturbereich (213 bis 233 K). Hinweise zum Auftreten nicht beobachtbarer Zwischenprodukte existieren für beide Bereiche. Interessant ist die Beobachtung dass Intensität und Bandenlage der CT-Übergänge der side-on-Peroxo-Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{Nn})-(\text{O}_2)]^{2+}$ ($n = 3, 4$ oder 5)^[18, 21] von der verschieden starken Deformation des $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Kerns (Butterfly-Struktur) abhängen.

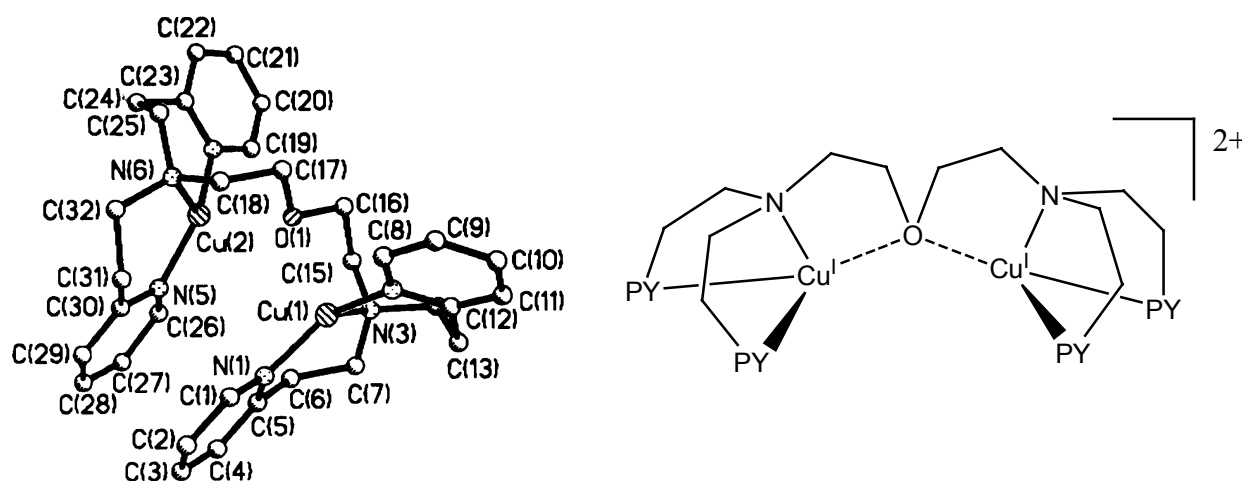


Abb. 4-3 Kationischer Teil des Ether-verbrückten N5'-Dikupfer(I)-Komplexes. Röntgenstruktur^[22] (links) und ChemDraw-Struktur mit Koordination des Ether-O-Atoms an die Kupfer(I)-Ionen in CH_2Cl_2 (rechts)

Eine Variation zu den dinuklearen $[\text{Cu}_2(\text{Nn})]^{2+}$ Verbindungen stellt der Ether-verbrückte dinukleare $[\text{Cu}_2(\text{N5'})]^{2+}$ -Komplex dar. Wie die Röntgenstrukturanalyse der Gruppe Karlin zeigt (Abb. 4-3)^[22], koordiniert im Dikupfer(I)-Komplex von N5' das Sauerstoffatom an beide Kupfer(I)-Zentren. Die Bindungslängen betragen: $\text{Cu}(1)-\text{O}(1) = 2.590(3) \text{ \AA}$ und $\text{Cu}(2)-\text{O}(1) = 2.510(3) \text{ \AA}$.

4.2.2 Extinktionskoeffizienten und Reaktionsmechanismus im UN-System

Im folgenden sollen nun zuerst die Absorptionen und danach die Extinktionskoeffizienten aller Messserien bei ausgewählten Wellenlängen miteinander verglichen werden. Insgesamt existieren vom UN-System 9 Messserien. Eine davon ist eine Singlewavelength-Messung. Tab. 4-1 ruft nochmals die verschiedenen Kupfer(I)-Komplex- und Sauerstoffkonzentrationen aller Messserien in Erinnerung.

Serie	Komplex Konz. (M) bei 22°C	O ₂ -Konz. (M) bei 22°C
<i>UNA</i>	$1.429 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$
<i>UNB</i>	$4.0459 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$
<i>UNC</i>	$3.246 \cdot 10^{-4}$	$5.935 \cdot 10^{-4}$
<i>UNE</i>	$4.628 \cdot 10^{-4}$	$6.000 \cdot 10^{-4}$
<i>UNG</i>	$2.143 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$
<i>UNH</i>	$2.144 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$
<i>UNI</i>	$2.000 \cdot 10^{-4}$	$6.000 \cdot 10^{-4}$
<i>UNJ</i>	$2.142 \cdot 10^{-4}$	$2.500 \cdot 10^{-4}$
<i>SW1</i>	$2.611 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$

Tab. 4-1 Die Kupfer(I)-Komplex- und Sauerstoffkonzentrationen aller Multiwellenlängen-Messserien des UN-Systems und der Singlewavelength-Messung SW1.

Im Verlaufe der Auswertung wurde die Kupfer(I)-Komplekonzentration der Serien UNC, UNE und SW1 angepasst. Tab. 4-1 enthält bereits die angepassten Konzentrationen.

Im folgenden soll kurz anhand der Serie UNC erläutert werden, wie die Notwendigkeit einer Konzentrationsanpassung erkannt werden kann und welche Rahmenbedingungen gelten, damit sie überhaupt vorgenommen werden darf.

Die Notwendigkeit der Anpassung der Totalkonzentration des Cu(I)-Komplexes der Messserie UNC, wurde durch Betrachten erster provisorischer Eyring Plots für k_1 und k_{-1} (ohne Abbildung) festgestellt. Der Extinktionskoeffizient des Peroxo-Komplexes der Serie UNC wurde (falls notwendig) bei allen Temperaturen, durch fixe Vorgabe von k_{-1} , auf den durch Gl. 4-2 (siehe unten) festgelegten Wert eingestellt und ist somit auch im Vergleich zu den anderen Messserien korrekt. Im Vergleich zu den anderen Serien lagen aber die k_1 -Werte (Reaktionsmechanismus siehe Abb. 4-7) für die Bildungsreaktion des Peroxo-Komplexes der

Serie UNC im provisorischen Eyring-Plot für k_1 alle kollektiv zu hoch. Die entsprechenden k_{-1} -Werte hingegen lagen aber, wie im provisorischen Eyring-Plot für k_{-1} sichtbar war, im Vergleich zu den anderen Messserien kollektiv zu tief. Die kollektive Abweichung der k_1 - und k_{-1} -Werte deutet aber klar darauf hin, dass die Cu(I)-Konzentration der Serie UNC in Wirklichkeit höher sein sollte.

Es gilt zu beachten, dass eine Konzentrationsanpassung nur dann erlaubt ist, wenn die k -Werte einer einzelnen Reaktion im Vergleich zu den anderen Serien **kollektiv** zu schnell oder zu langsam sind und die Abweichung nicht der Lage der k -Werte einer anderen Reaktion des Reaktionsmechanismus widersprechen. Zudem muss die neu zu berechnende Konzentration im Bereich der alten, falschen Konzentration liegen und einen vernünftigen Wert aufweisen. Da bei der Serie UNC alle diese Kriterien erfüllt wurden, konnte die Konzentrationsanpassung durchgeführt und alle Geschwindigkeitskonstanten dieser Serie neu berechnet werden, womit die Eyring-Plots für k_1 (Abb. 4-27) und k_{-1} (Abb. 4-28) erhalten wurden. Die Lage der Geschwindigkeitskonstanten der Serie UNC in den Eyring-Plots stimmt nun mit jener der anderen Messserien überein.

Auch bei den Konzentrationsanpassungen der Serien UNE und SW1 wurden obige Kriterien eingehalten, womit eine Konzentrationsanpassung gerechtfertigt ist.

In Abb. 4-4 werden die maximalen Extinktionen des UN-Systems für die typische Wellenlänge 361 nm des side-on Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes dargestellt. Das Lambert Beersche Gesetz besagt, dass die Extinktion umso höher ist, je grösser die Konzentration der betrachteten Species ist. Bei gleichen O₂ Konzentrationen wird diejenige Serie mit der höheren Kupfer(I)-Komplekonzentration auch eine höhere Extinktion des Peroxo-Kupfer(II)-komplexes aufweisen. Der Vergleich der Extinktionen der Serien UNA und UNB (beide mit Sauerstoffvollsättigung) zeigt, dass die Serie UNA auf Grund der niedrigeren Cu(I)-Komplekonzentration über den gesamten Temperaturbereich hinweg auch tiefere Extinktionen aufweist.

Der Vergleich der Serien UNG, UNH, UNI und UNJ zeigt, dass bei in etwa gleicher Cu(I)-Komplekonzentration diejenige Serie die höchste Extinktion bei 361 nm aufweist, deren Sauerstoffkonzentration am grössten ist (siehe Abb. 4-4). Konkret besitzen die Serien UNG und UNH die grössten Extinktionen, gefolgt von den Serien UNI und zuletzt UNJ.

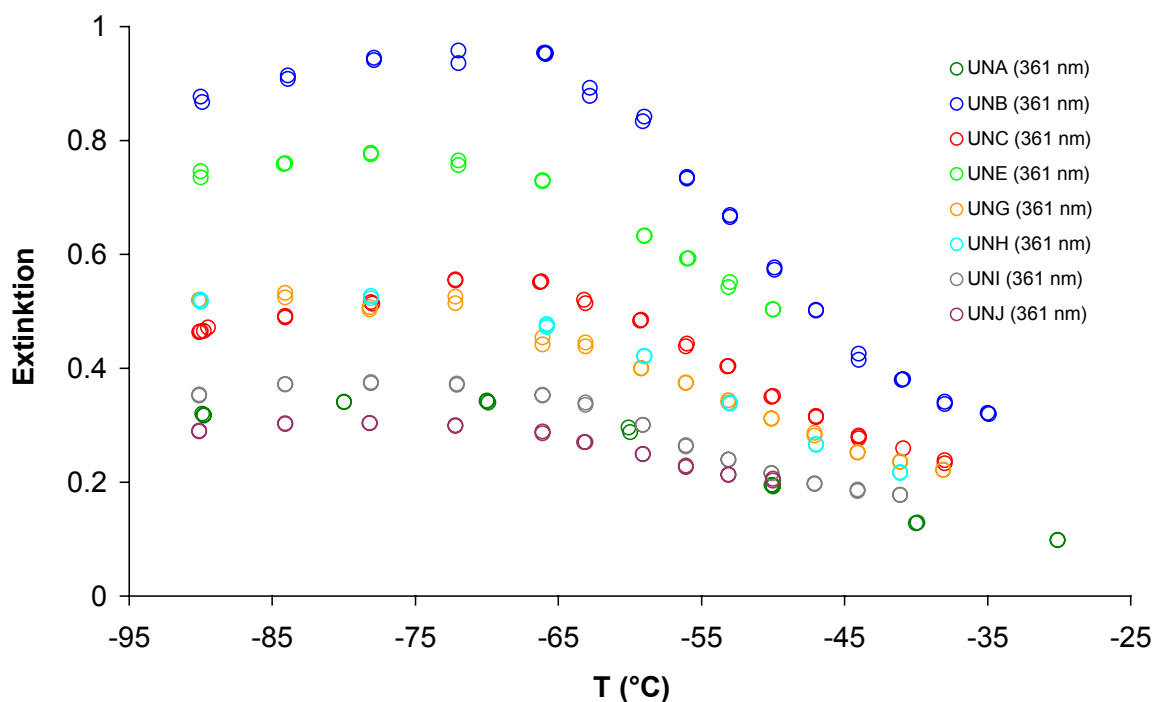


Abb. 4-4 Die temperatur- und konzentrationsabhängigen Extinktionen aller Multiwellenlängenmessserien des UN-Systems beim Extinktionsmaximum (361 nm) des side-on Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes in CH_2Cl_2

Theoretisch lässt sich dieses Verhalten bei gleichen Cu(I)-Komplekonzentrationen, aber unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen, dadurch erklären, dass bei grösseren Sauerstoffkonzentrationen mehr Peroxo-Kupfer(II)-Komplex ausgebildet wird, was zu höheren Extinktionswerten führt. Die Abnahme der Extinktionen mit grösser werdender Temperatur (gegen rechts in Abb. 4-4) widerspiegelt die Tatsache, dass immer weniger Kupfer als Peroxo-Komplex, dafür aber immer mehr in Form des hydroxylierten Endprodukts vorliegt.

Ausgehend von der tiefsten Temperatur $T = -90^\circ\text{C}$ steigen die Extinktionen bei den meisten Serien zuerst noch an, bis sie zu höheren Temperaturen hin drastisch abnehmen. Die zu niedrigen Extinktionen beinahe aller Messserien bei den tiefsten Temperaturen beruhen vermutlich auf photochemischen Prozessen.

Interessant ist auch ein Vergleich der Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Messserien beim Maximum der Bande des Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes (siehe Abb. 4-5), basierend auf dem vereinfachten Reaktionsmechanismus Gl. 4-1. Die Extinktionskoeffizienten (EPS) aller Serien mit Sauerstoffvollsättigung (UNA, UNB, UNG und UNH) sind - im Vergleich zueinander - über den gesamten Temperaturbereich hinweg in etwa gleich gross. Auch bei den Messserien mit 1/3 Sauerstoffvollsättigung, besitzen die Messserien UNC, UNE und UNI im

Vergleich zueinander, ausser bei den tiefsten Temperaturen, in etwa dieselben Extinktionskoeffizienten. Vergleicht man die Extinktionskoeffizienten der Serien UNA, UNB, UNG und UNH mit jenen der Serien UNC, UNE und UNI, sowie der Serie UNJ (tiefste Sauerstoffkonzentration) so erkennt man, dass die Extinktionskoeffizienten umso grösser sind, je grösser die Sauerstoffkonzentration ist. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Auswertung der Messdaten (manuelle Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion) wird weiter unten erwähnt.

Die in Abb. 4-5 aufgeführten Extinktionskoeffizienten wurden den berechneten Spektren der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexe der verschiedenen Messdateien entnommen. Wie in Kapitel 3 bereits erwähnt wurde, sind diese berechneten Spektren mit einem postulierten Reaktionsmechanismus verknüpft. Der Mechanismus, welcher hier zu Grunde liegt, lautet:



Dieser Modellmechanismus ist aufs wesentlichste reduziert. Er vermag lediglich die Messserien mit Sauerstoffvoll sättigung bei den tiefsten Temperaturen korrekt zu repräsentieren. Durch Oxygenierung des homodinuklearen Kupfer(I)-Komplexes UN im Verhältnis 1:1 entsteht der Peroxo-Kupfer(II)-Komplex C, welcher zum Endprodukt D weiterreagiert. Wie wir weiter unten in diesem Kapitel noch sehen werden, handelt es sich bei der mit k_2 gekennzeichneten Reaktion von C nach D um eine Hydroxylierung. Sie besitzt bei tiefen Temperaturen sowohl einen thermischen als auch einen photochemischen Anteil.

Die Extinktionskoeffizienten, welche im Lambert Beerschen Gesetz auftauchen, sind Materialkonstanten. Für den Peroxo-Kupfer(II)-Komplex müssen somit zwingend die Extinktionskoeffizienten aller Serien bei 361 nm gleich gross sein. Mit Hilfe der Extinktionskoeffizienten-Temperatur-Darstellung aus Abb. 4-5 lässt sich bestimmen, wann eine Species vollausgebildet ist. Nur im tiefsten Temperaturbereich ($T = -90$ bis ca. -65°C ; variiert geringfügig zwischen den Serien) der Serien UNA, UNB, UNG und UNH mit Sauerstoffvoll sättigung liegt der Peroxokomplex vollständig ausgebildet vor. Es gilt dabei zu beachten, dass der Disauerstoff in grossem Überschuss vorliegt. Eine mit k_1 bezeichnete Rückreaktion, welche den Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex wieder in den Dikupfer(I)-Komplex zurücküberführt, ist in diesem Temperaturbereich nicht notwendig. Bei höheren Temperaturen dieser Serien, sowie über den gesamten Temperaturbereich der anderen Serien mit geringerer Sauerstoffsättigung hinweg, ist der Einbezug einer Rückreaktion ins Reaktionsmodell jedoch zwingend notwendig. Oberstes Kriterium bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

k_{-1} ist dabei, dass der aus dem berechneten Spektrum ermittelte Extinktionskoeffizient, am Maximum der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexbande, realistisch ist. Für jedes aufgenommene Spektrum werden somit die Geschwindigkeitskonstanten k_{-1} mittels Handanpassung so lange iterativ verändert, bis für das Peroxo-Komplexspektrum der richtige, bekannte Extinktionskoeffizient berechnet wird.

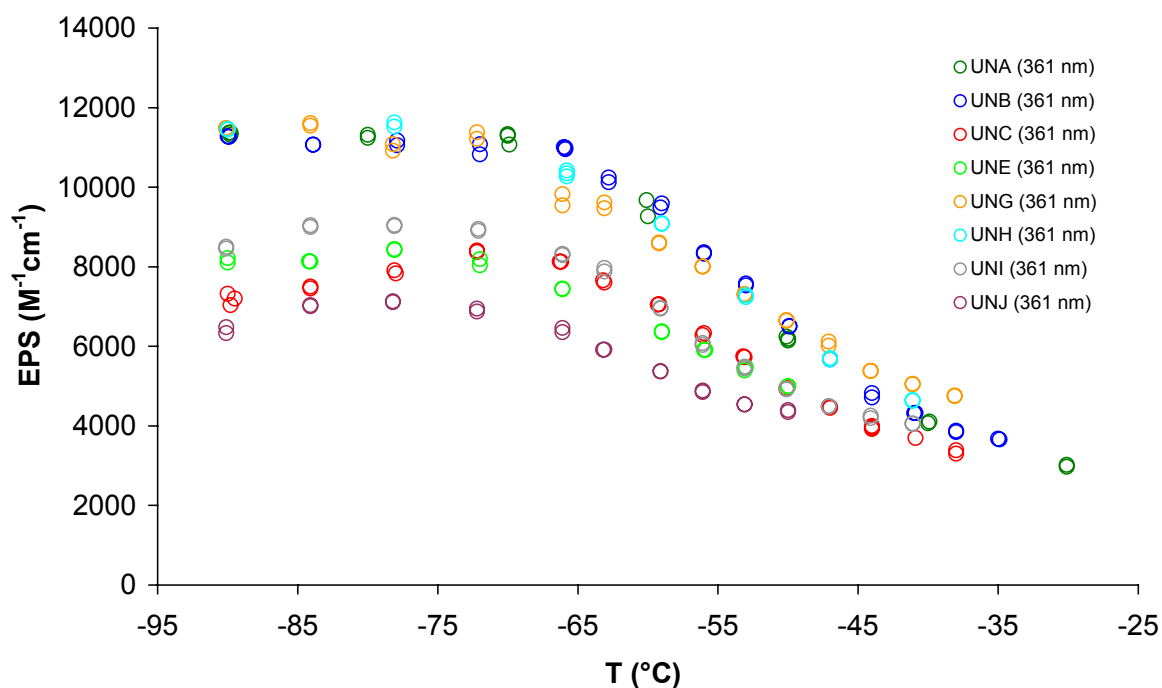


Abb. 4-5 Die temperatur- und konzentrationsabhängigen Extinktionskoeffizienten (EPS) des side-on Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes aller Multiwellenlängenmessserien des UN-Systems bei der Wellenlänge 361 nm in CH_2Cl_2

Zur Ermittlung der richtigen Extinktionskoeffizienten, müssen die Messdaten bei den tiefsten Temperaturen mit einem Modell ausgewertet werden, welches noch keine Korrektur bezüglich der Rückreaktion k_{-1} erfordert. Die Extinktionskoeffizienten auf welche die berechneten Spektren bei höheren Temperaturen und erweitertem Reaktionsmodell eingestellt werden müssen, lassen sich dann durch lineare Regression aus der Extinktionskoeffizienten-Temperatur-Darstellung bestimmen.

Im UN-System, wurde diese Prozedur für den tiefsten Temperaturbereich (-90 bis ca. -65°C) anhand der Serien UNA und UNB durchgeführt (siehe Abb. 4-6 und Gl. 4-2).

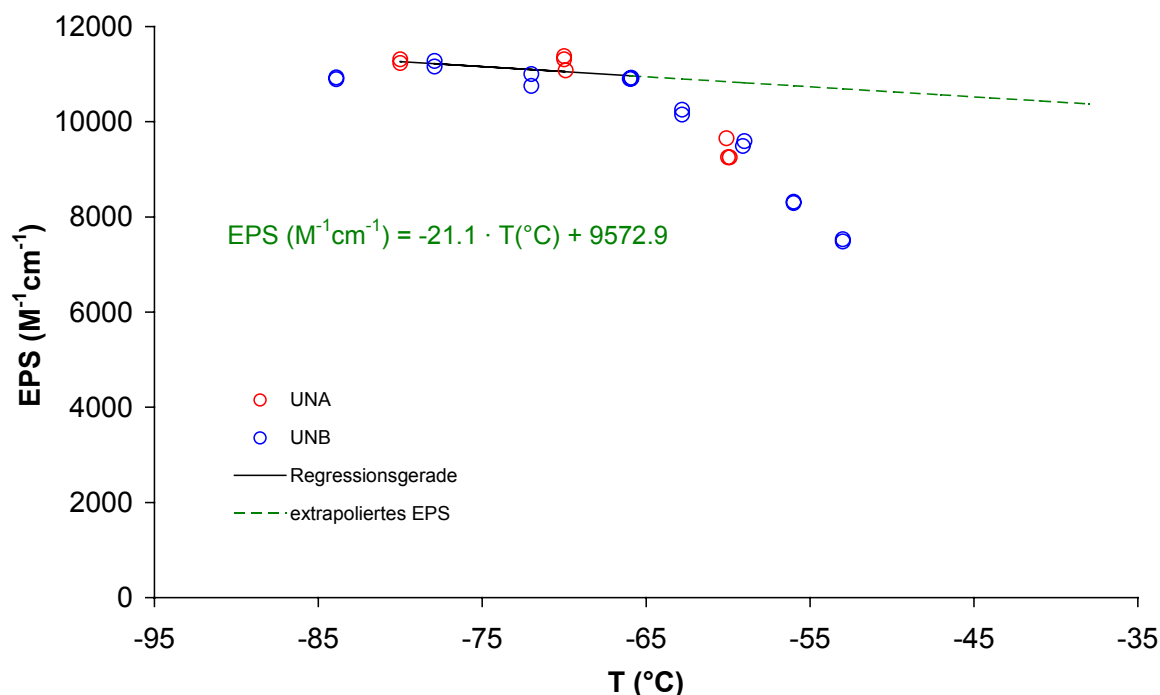


Abb. 4-6 Lineare Regression (schwarz) und Extrapolationsgerade (grün) zur Bestimmung des temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten des Peroxo-Komplexes bei 361 nm aus den Serien UNA und UNB

Die Geradengleichung zur Berechnung der Extinktionskoeffizienten lautet:

$$EPS (M^{-1}cm^{-1}) = -21.1 \cdot T(^{\circ}C) + 9572.9 \quad \text{Gl. 4-2}$$

Abb. 4-6 stellt einen Auszug aus Abb. 4-5 dar und zeigt die Extinktionskoeffizienten des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes der Serie UNA und UNB bei 361 nm, welche auf Basis des Reaktionsmodells Gl. 4-1 berechnet wurden. Eine Regressions- und eine Extrapolationsgerade wurden ebenfalls eingezeichnet. Der Einbezug der beiden anderen Messserien mit Sauerstoffvollsättigung (UNG und UNH) würde das Resultat der linearen Regression nicht verändern, so dass die Bestimmung der Extinktionskoeffizient auf Basis der Serien UNA und UNB belassen wurde, welche zum Zeitpunkt des Auswertungsbeginns zur Verfügung standen. In Abb. 4-6 ist zu erkennen, dass der Extinktionskoeffizient temperaturabhängig ist und bei zunehmend wärmeren Temperaturen kleiner wird.

Auch bei einem vollständig richtigen Reaktionsmechanismus ist mit zunehmender Temperatur, auf Grund der Linienverbreiterung der Übergänge, eine lineare Abnahme des Extinktionskoeffizienten zu erwarten und akzeptabel. Bei jenen Messdateien die dies erforderten, wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_{-1} gemäss Gl. 4-2 so eingestellt, dass der

Extinktionskoeffizient des Peroxo-Komplexes den mit der Regressionsgeraden ermittelten extrapolierten Wert annahm.

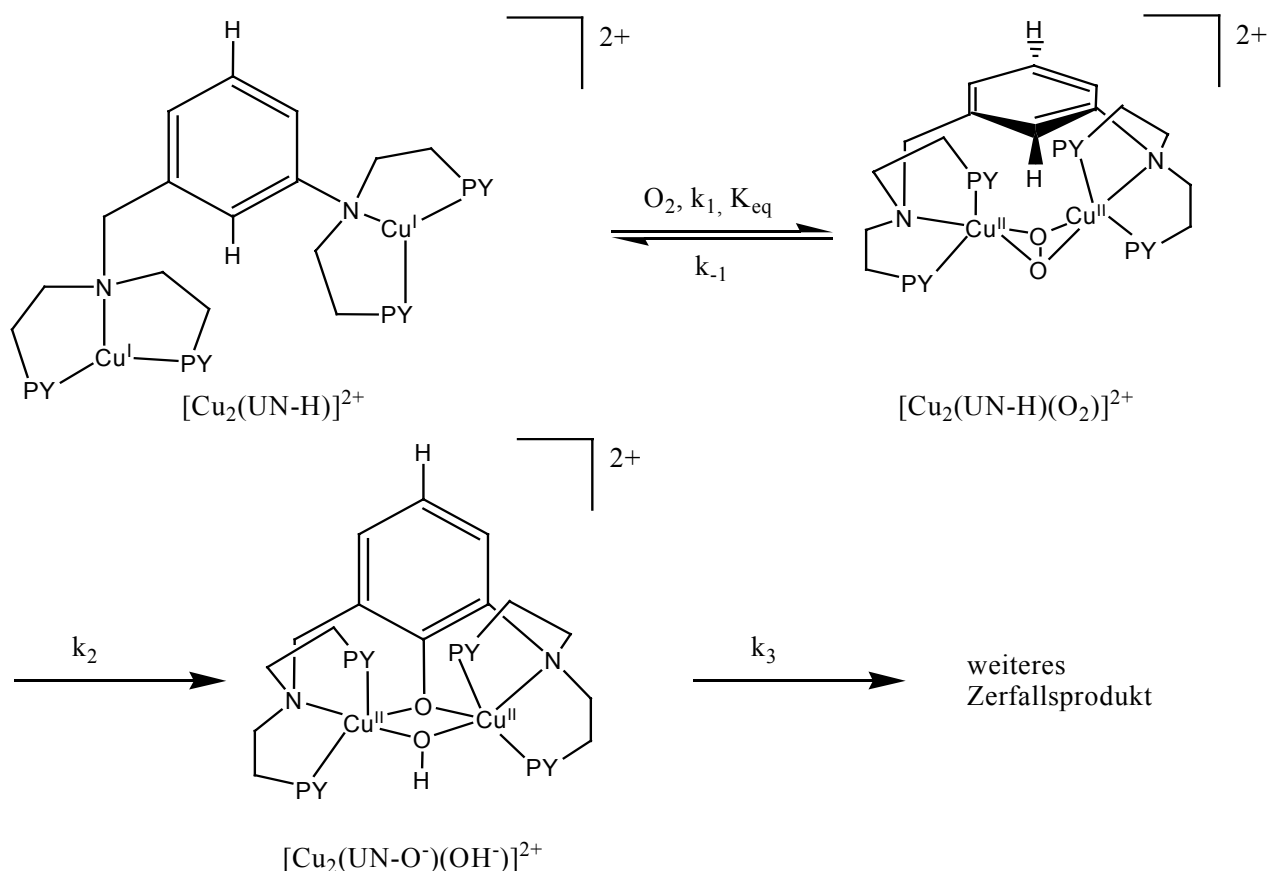
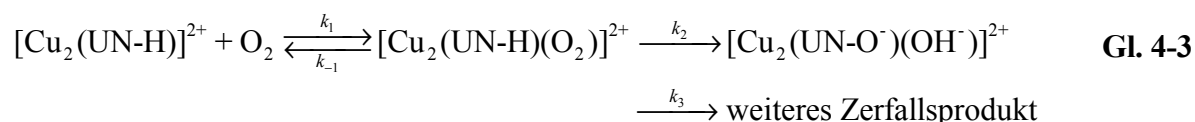


Abb. 4-7 Vollständiger Reaktionsmechanismus für die Oxygenierung des Dikupfer(I)-UN-Komplexes. Unter O_2 -Aufnahme entsteht aus dem Dikupfer(I)-Komplex mit UN der Peroxo-Komplex $[Cu_2(UN-H)(O_2)]^{2+}$, welcher zum phenoxo- und hydroxoverbrückten Hydroxylierungsprodukt $[Cu_2(UN-O^-)(OH)]^{2+}$ zerfällt. Letzteres kann bei gewissen Temperaturen und Messserien weiter zerfallen. Um zum Ausdruck zu bringen, dass ein hydroxoverbrücktes Hydroxylierungsprodukt entsteht, wurde hier UN-H als Bezeichnung für den UN-Ligand verwendet.

Die in Abb. 4-4 sichtbare Abnahme der Extinktion bei der Wellenlänge des Extinktionsmaximums des Peroxo-Komplexes deutet – wie oben bereits erwähnt wurde – darauf hin, dass dieser zerfällt. Je nach betrachteter Serie, tritt die Zerfallsreaktion ab einer Temperatur von ca. $T = -70$ bis $-65^\circ C$ auf. Durch die Zerfallsreaktion, welche mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 charakterisiert wird und welche im Reaktionsmodell zwingend berücksichtigt werden muss, entsteht das phenoxo- und hydroxoverbrückte Hydroxylierungsprodukt $[Cu_2(UN-O^-)(OH)]^{2+}$. Diese Zerfallsreaktion wird weiter unten in diesem Kapitel ausführlich besprochen.

Bei höheren Temperaturen der Serien UNA ($T = -40^\circ\text{C}$) und UNB ($T = -35^\circ\text{C}$), tritt noch ein weiteres serielltes Zerfallsprodukt auf (siehe Kapitel 4.2.4).

Das vollständige Reaktionsmodell Gl. 4-3, welches die Messdaten zu repräsentieren vermag, ist in Abb. 4-7 dargestellt.



Wie bereits erwähnt wurde, ist bei den tiefsten Temperaturen der Serien UNA, UNB, UNG und UNH keine Rückreaktion k_{-1} erforderlich.

Einen Überblick, über die in den verschiedenen Temperaturbereichen gültigen Reaktionsmodelle, vermittelt Tab. 4-4 in Kapitel 4.2.7.

Wie eingangs bereits erwähnt wurde, ist auch die Evolving Factor Analysis (EFA) ein wichtiges mathematisches Instrument zur Formulierung oder Verifizierung eines Reaktionsmechanismus. Der EFA-Plot der Oxygenierung des Dikupfer(I)-UN-Komplexes für die tiefste im UN-System gemessene Temperatur, ist für die Serie UNH in Abb. 4-8 aufgeführt. Der Logarithmus der Singularwerte $\text{Log}(S)$ wird dabei gegen die Zeit t aufgetragen. Sowohl im forward EFA-Plot (Abb. 4-8 oben), welcher das Auftauchen einer Species beschreibt, als auch im backward EFA-Plot (Abb. 4-8 unten), welcher das Verschwinden einer Species anzeigt, lassen sich je drei signifikante farbige Species identifizieren.

Die rote Kurve (Abb. 4-8 oben) ist mit dem Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{UN-H})(\text{O}_2)]^{2+}$ und die zusammengesetzte Kurve aus dem linken Abschnitt der grünen Kurve (0 bis 125 Sekunden) und dem rechten Abschnitt der rosaroten Kurve (125 bis 215 Sekunden) mit dem Dikupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ verknüpft. Das Hydroxylierungsprodukt $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN-O}^{\cdot})(\text{OH}^{\cdot})]^{2+}$ ist mit der zusammengesetzten Kurve aus dem linken Abschnitt der rosaroten Kurve (0 bis 125 Sekunden) und dem rechten Abschnitt der grünen Kurve (125 bis 215 Sekunden) verknüpft.

Das Hydroxylierungsprodukt liegt erst dann in signifikanten Mengen vor, wenn die zugehörige Kurve in Abb. 4-8 den Schwellenwert (gestrichelte Linie) überschreitet. Dies ist der Fall ca. 15 Sekunden nach Messbeginn, nämlich genau dann, wenn im Konzentrations-Zeit-Verlauf Abb. 4-17 das Konzentrationsmaximum des gebildeten Peroxo-Komplexes überschritten wurde. Der Dikupfer(I)-Komplex und der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex sind von Messbeginn an in

signifikanten Mengen vorhanden. Im backward EFA-Plot wird sichtbar, dass ersterer nach 9 Sekunden und letzterer nach 177 Sekunden praktisch nicht mehr signifikant sind.

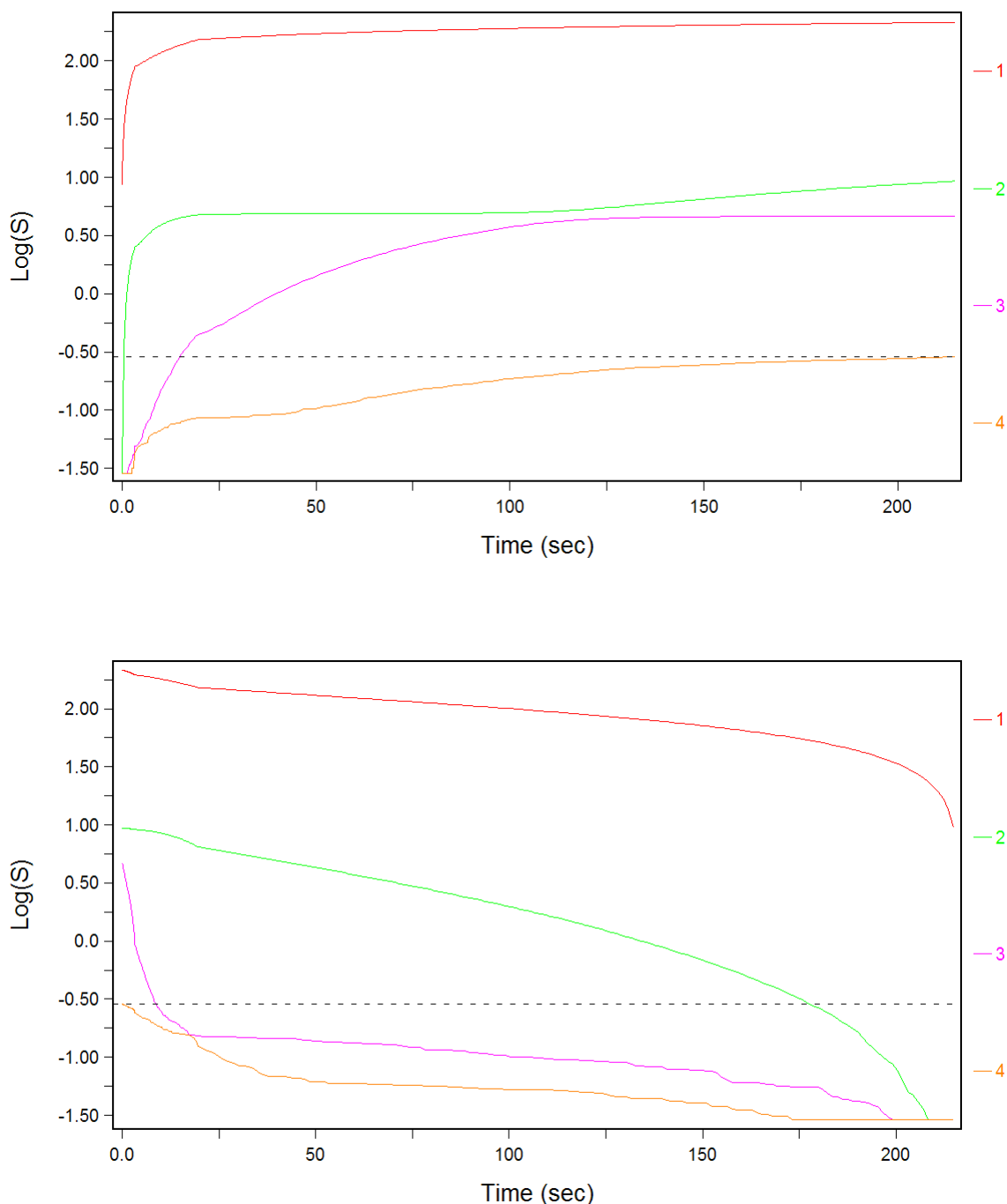


Abb. 4-8 Forward EFA-Plot (oben) und backward EFA-Plot (unten) für die Oxygenierung des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$. Es sind drei signifikante farbige Species sichtbar. Serie UNH bei $T = -90^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 : $[\text{Cu-Komplex}] = 2.45457 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 2.17052 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

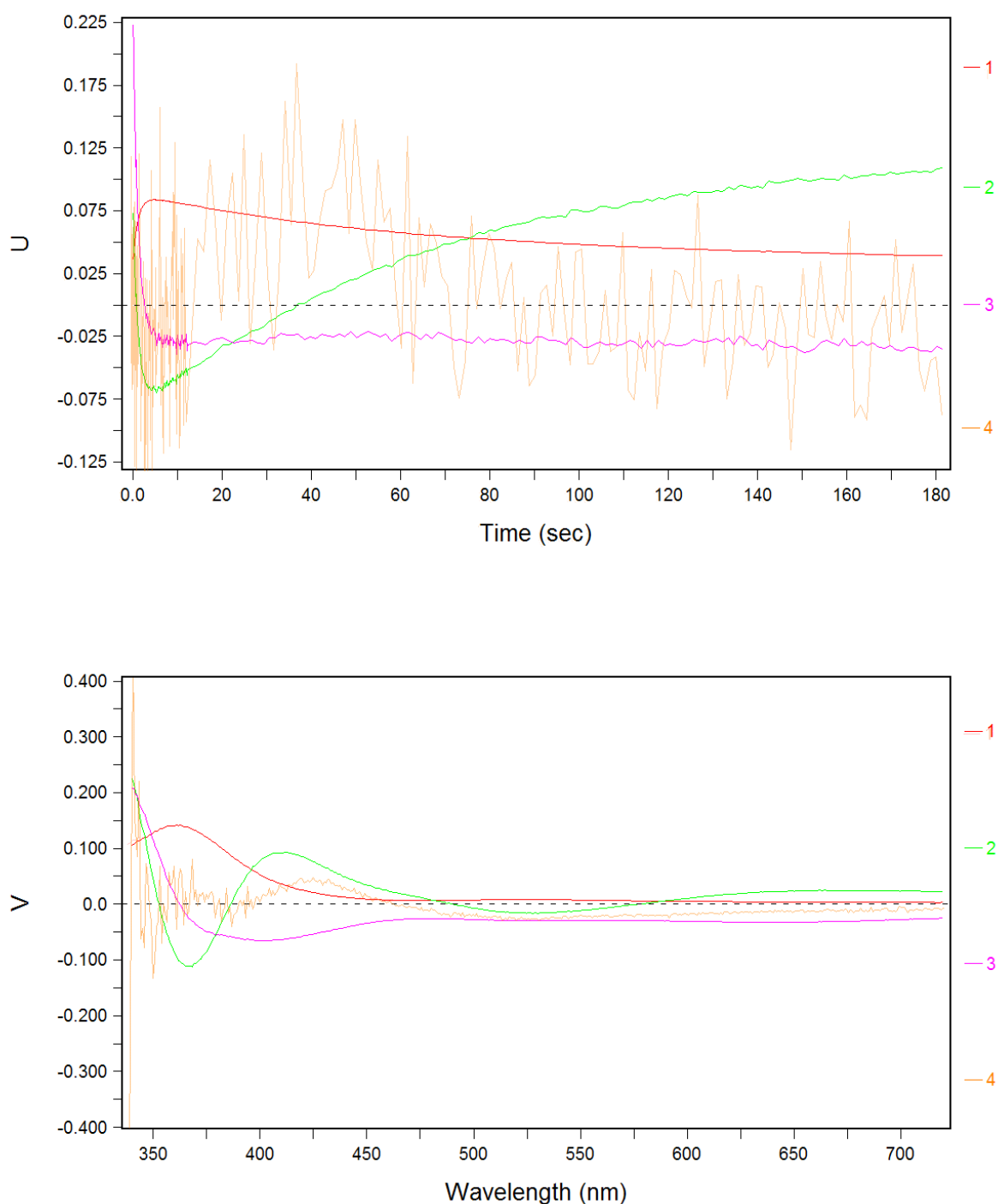


Abb. 4-9 U (oben) und V (unten) Matrices als Entscheidungshilfe zur Bestimmung der Anzahl signifikanter farbiger Species. Die drei Eigenvektoren in beiden Darstellungen sind ein Indiz für drei signifikante Species (rote, grüne und rosarote Kurve). Der erste nichtsignifikante Eigenvektor (orange Kurve) enthält praktisch nur noch Rauschen.
 Serie UNH bei $T = -65.8^{\circ}\text{C}$ in CH_2Cl_2 : $[\text{Cu-Komplex}] = 2.39215 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 2.11531 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Nebst dem EFA-Plot liefert auch die grafische Darstellung der **U** und **V** Matrices aus der SVD wichtige Hinweise zur Anzahl signifikanter farbiger Species. In Abb. 4-9 lässt sich anhand der Anzahl und dem Aussehen der dargestellten Eigenvektoren der **U** und **V** Matrices erkennen, dass bei einer Temperatur $T = -65.8^{\circ}\text{C}$ im UNH System drei farbige Species existieren. Der vierte Eigenvektor (orange Kurve) enthält praktisch nur noch Rauschen. Das dazugehörige Spektrum bewirkt keine signifikanten Änderungen in den Originaldaten und muss daher nicht berücksichtigt werden.

4.2.3 Extinktionskoeffizienten und Reaktionsmechanismus im N5'-System

Mit dem Dikupfer(I)-Komplex des N5'-Systems wurden insgesamt fünf Oxygenierungsreaktionen in CH_2Cl_2 durchgeführt (vgl. Tab. 4-2). Drei der Multiwavelength Serien (N5'A, N5'B und N5'D) weisen Sauerstoffvollsättigung auf. Eine Messserie (SW2) wurde mit dem Singlewavelength Apparateaufbau durchgeführt. Die temperatur- und konzentrationsabhängigen Extinktionen der vier Messserien werden in Abb. 4-10 für die Wellenlänge 361 nm des side-on Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes dargestellt.

Serie	Komplex Konz. (M) bei 22°C	O_2 -Konz. (M) bei 22°C
N5'A	$2.443 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$
N5'B	$1.182 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$
N5'C	$1.053 \cdot 10^{-4}$	$6.317 \cdot 10^{-4}$
N5'D	$3.617 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$
SW2	$2.092 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$

Tab. 4-2 Die Kupfer(I)-Komplex- und Sauerstoffkonzentrationen aller Multiwellenlängen-Messserien des N5'-Systems und der Singlewavelength-Messung SW2.

Die Extinktionen verhalten sich so, wie dies gemäss dem Lambert-Beerschen Gesetz zu erwarten ist. Von den Serien mit Sauerstoffvollsättigung besitzt die Serie N5'D die höchste Cu(I)-Komplekonzentration und bildet demnach auch am meisten Peroxo-Komplex aus. Somit weist die Serie N5'D auch die höchste Extinktion bei 361 nm auf. Die Serie N5'B besitzt die

niedrigste Cu(I)-Komplexkonzentration aller drei Serien mit Sauerstoffvoll sättigung, bildet die geringste Menge an Peroxo-Komplex aus und weist die tiefste Extinktion bei 361 nm auf (bezogen auf die drei Serien mit Sauerstoffvoll sättigung). Die Serie N5'C besitzt die geringste Cu(I)-Komplexkonzentration aller vier Serien und erst noch nur 1/3 Sauerstoffvoll sättigung. Deshalb weist ihr Peroxo-Komplex die geringste Extinktion aller vier Serien auf.

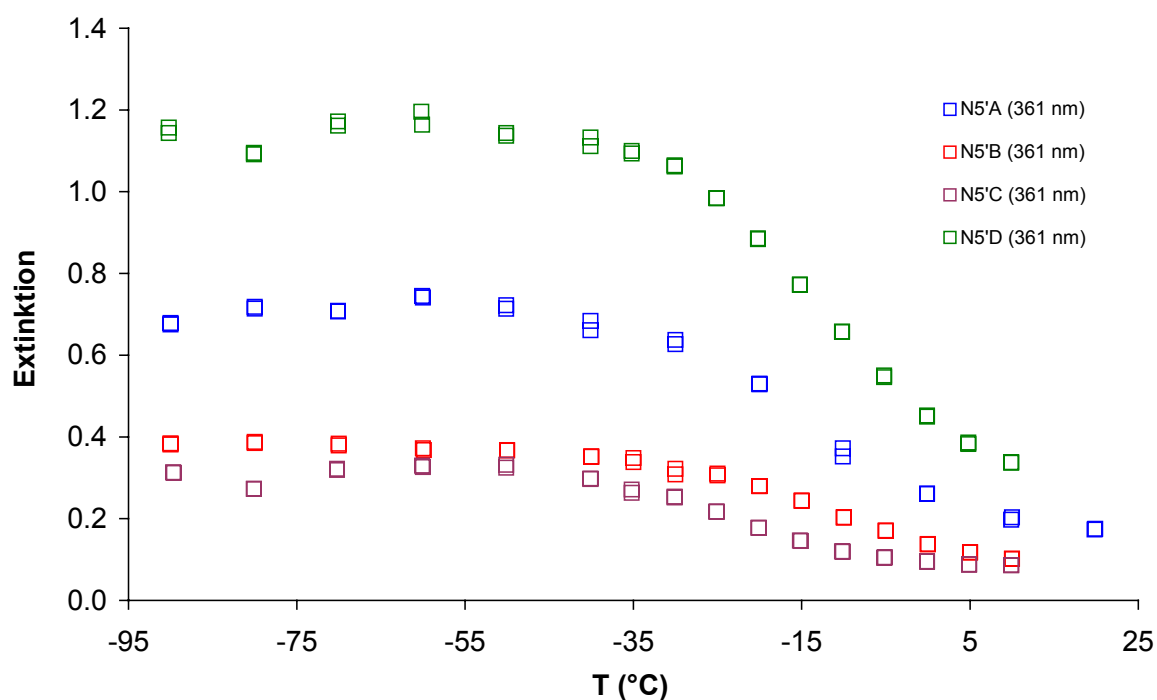
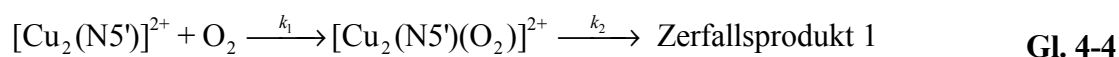


Abb. 4-10 Die temperatur- und konzentrationsabhängigen Extinktionen der Messserien des N5'-Systems bei der Wellenlänge 361 nm des side-on Peroxo-Kupfer(II)-N5'-Komplexes in CH_2Cl_2 .

Die für den Peroxo-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{N5}')(\text{O}_2)]^{2+}$ (Maximum der Absorptionsbande bei 361 nm), berechneten Extinktionskoeffizienten auf Grundlage des Reaktionsmechanismus Gl. 4-4, werden in Abb. 4-11 aufgeführt.



Die rasche Abnahme der Extinktionskoeffizienten gegen höhere Temperaturen hin (siehe Abb. 4-11), ist ein Indiz dafür, dass der Reaktionsmechanismus Gl. 4-4 die Messdaten nicht über den ganzen Temperaturbereich hinweg zu repräsentieren vermag. Ab Temperaturen $T \geq -40^\circ\text{C}$

(Serien A, B und C) resp. $-20.2 > T \geq -30^\circ\text{C}$ (Serie D) ist daher eine mit k_{-1} gekennzeichnete Rückreaktion einzuführen, wodurch sich das Reaktionsmodell Gl. 4-5 ergibt.

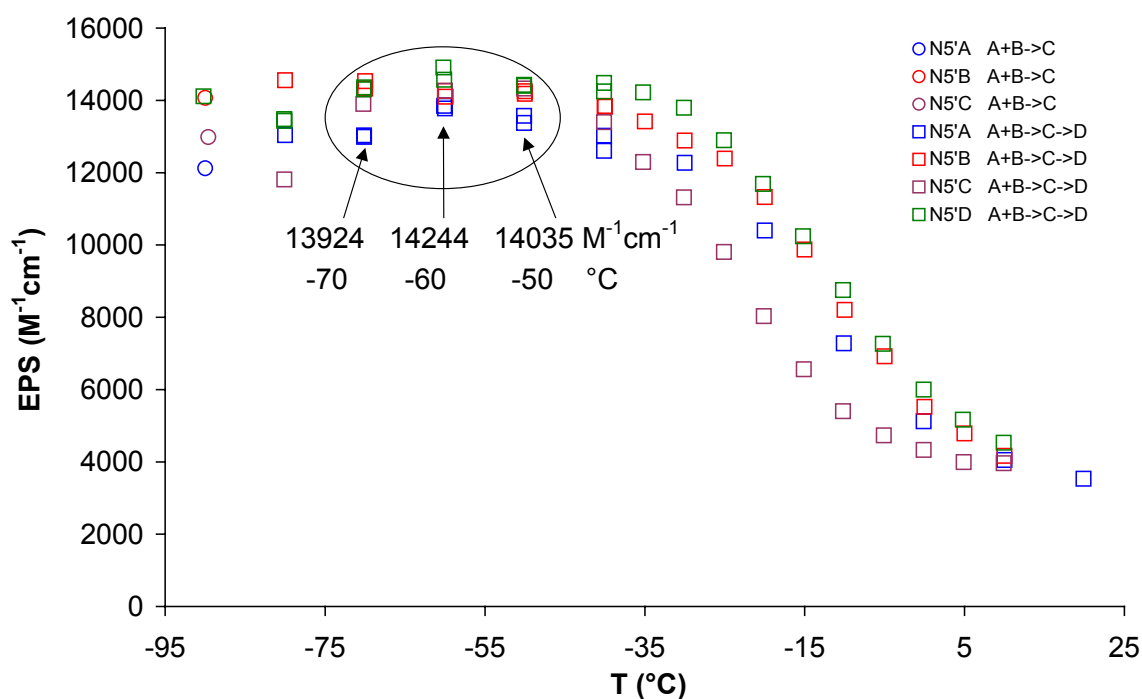
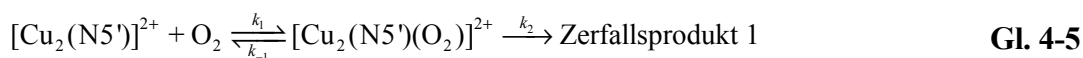


Abb. 4-11 Die temperatur- und konzentrationsabhängigen Extinktionskoeffizienten der Messserien des N5'-Systems bei der Wellenlänge 361 nm des side-on Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes in CH_2Cl_2 . Die Ellipse kennzeichnet jene Messpunkte der Vollsauerstoff-Serien N5'A, N5'B und N5'D, welche zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten dienten (siehe Tab. 4-3). A = Dikupfer(I)-Komplex, B = Disauerstoff, C = Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex, D = Zerfallsprodukt.

Messtemperatur ($^\circ\text{C}$):	-50	-60	-70
Mittelwert EPS ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$):	14035	14244	13924

Tab. 4-3 Mittelwerte der auf Basis von Gl. 4-4 berechneten Extinktionskoeffizienten über alle Vollsauerstoff-Serien N5'A, N5'B und N5'D für Temperaturen $T = -50, -60$ und -70°C .

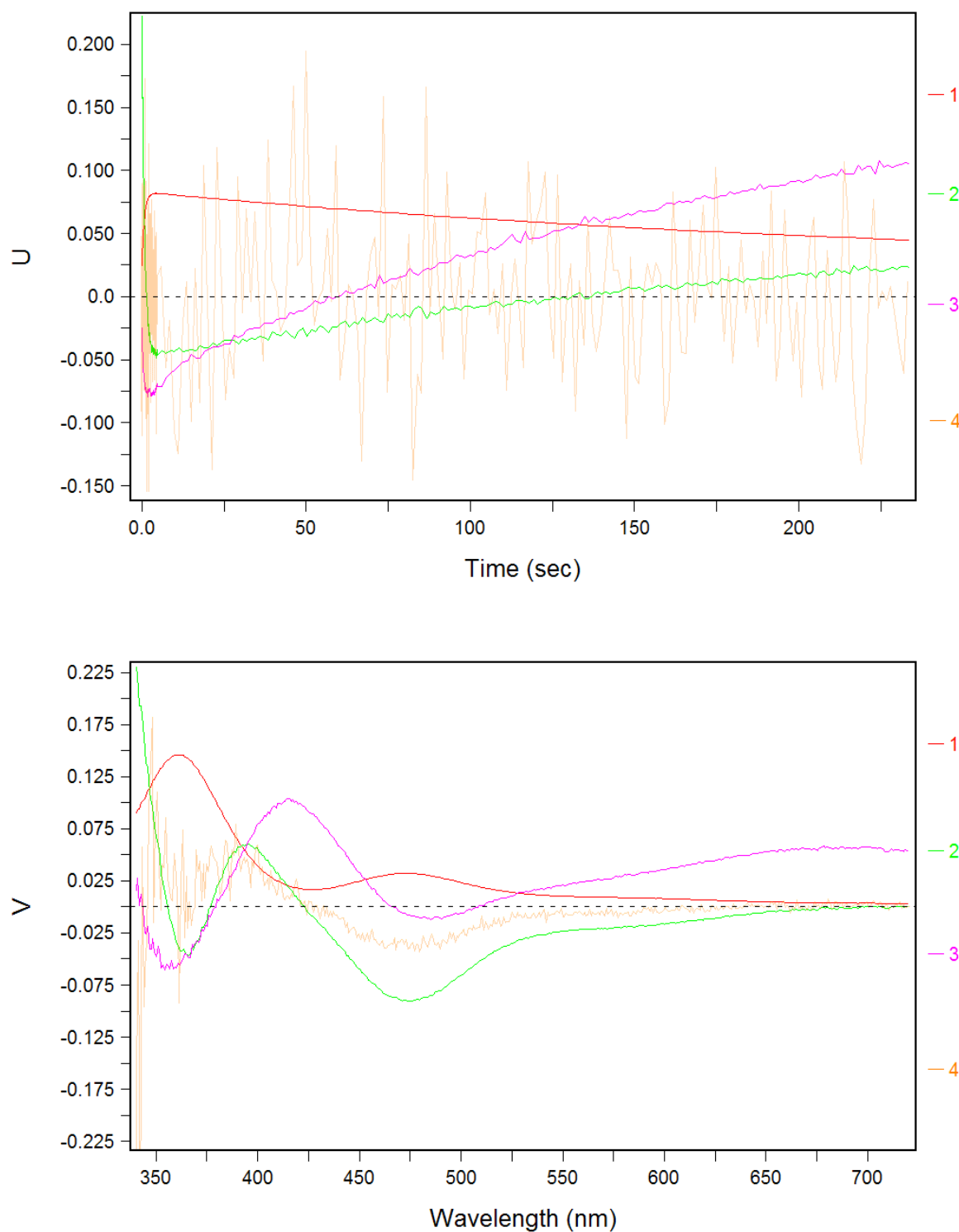


Abb. 4-12 U (oben) und V (unten) Matrices als Entscheidungshilfe zur Bestimmung der Anzahl signifikanter farbiger Species. Die drei Eigenvektoren in beiden Darstellungen sind ein Indiz für drei signifikante Species (rote, grüne und rosarote Kurve). Der erste nichtsignifikante Eigenvektor (orange Kurve) enthält praktisch nur noch Rauschen.
 Serie N5'B bei $T = -35^{\circ}\text{C}$ in CH_2Cl_2 : $[\text{Cu-Komplex}] = 1.271 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 2.038 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Die Ellipse in Abb. 4-11 kennzeichnet jene Messdaten und Messtemperaturen der Vollsauerstoff-Serien N5'A, N5'B und N5'D, welche zur Ermittlung des Extinktionskoeffizienten verwendet wurden. Bei diesen und den noch kälteren Temperaturen, liegt der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex, in den Vollsauerstoff-Serien voll ausgebildet vor. Die für die drei Messserien über alle drei Temperaturen gebildeten Mittelwerte der Extinktionskoeffizienten werden auch in Tab. 4-3 aufgeführt. Die Abb. 4-11 zeigt zudem, dass im Gegensatz zum UN-System, beim N5'-System offenbar keine Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten vorliegt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{-1} der Rückreaktionen wurden deshalb bei jenen Temperaturen, welche eine Rückreaktion k_{-1} erfordern, jeweils so lange von Hand eingestellt, bis die berechneten Spektren der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexe bei 361 nm einen Extinktionskoeffizienten von $14000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ aufwiesen.

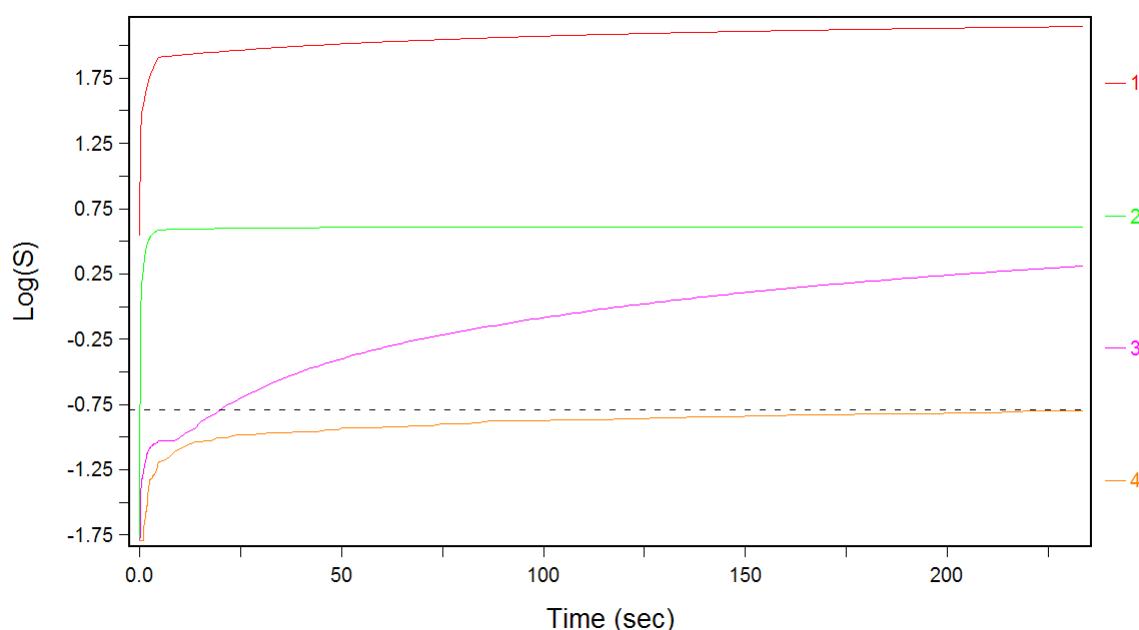


Abb. 4-13 Forward EFA- für die Oxygenierung des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5}')^{2+}]$. Es sind drei signifikante farbige Species sichtbar.
Serie N5'B bei $T = -35^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 : $[\text{Cu-Komplex}] = 1.271 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 2.038 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Im Extinktions-Zeit-Verlauf der Serie N5'D (grösste Dikupfer(I)-Komplekonzentration und Sauerstoffvollsättigung), lässt sich bereits bei der tiefsten Messtemperatur von $T = -90^\circ\text{C}$ erkennen, dass der Peroxo-Dikupfer(II)-N5'-Komplex zerfällt. Im Extinktions-Zeit-Verlauf der Serie N5'B (kleinste Dikupfer(I)-Komplekonzentration und Sauerstoffvollsättigung), lässt sich

allerdings bei der tiefsten Messtemperatur von $T = -90^{\circ}\text{C}$ noch kein Zerfall des Peroxo-Dikupfer(II)-N5'-Komplexes erkennen (siehe rechten Insert in Abb. 4-19).

Bei Temperaturen von $T \geq -80^{\circ}\text{C}$ (Serien N5'A, N5'B und N5'C) zerfällt der side-on Peroxo-Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{N5}')(\text{O}_2)]^{2+}$ in einer Reaktion gesamthaft erster Ordnung. Bei Raumtemperatur entstehen durch den Zerfall des Peroxokomplexes nachweislich O- und N-Dealkylierungsprodukte (siehe Abb. 4-25). Sowohl die U und V Matrices (siehe Abb. 4-12) als auch der forward EFA-Plot für die Serie N5'B (siehe Abb. 4-13) bestätigen, dass bei der Oxygenierung des Dikupfer(I)-Komplexes mit N5', bei Temperaturen von $T \geq -80^{\circ}\text{C}$, nur drei signifikante farbige Species beteiligt sind (Ausnahme: zweites Zerfallsprodukt bei der Serie N5'D, siehe Abb. 4-14). Es handelt sich dabei um den Dikupfer(I)-Komplex mit N5', den daraus gebildeten Peroxo-Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{N5}')(\text{O}_2)]^{2+}$ und dessen Zerfallsprodukt.

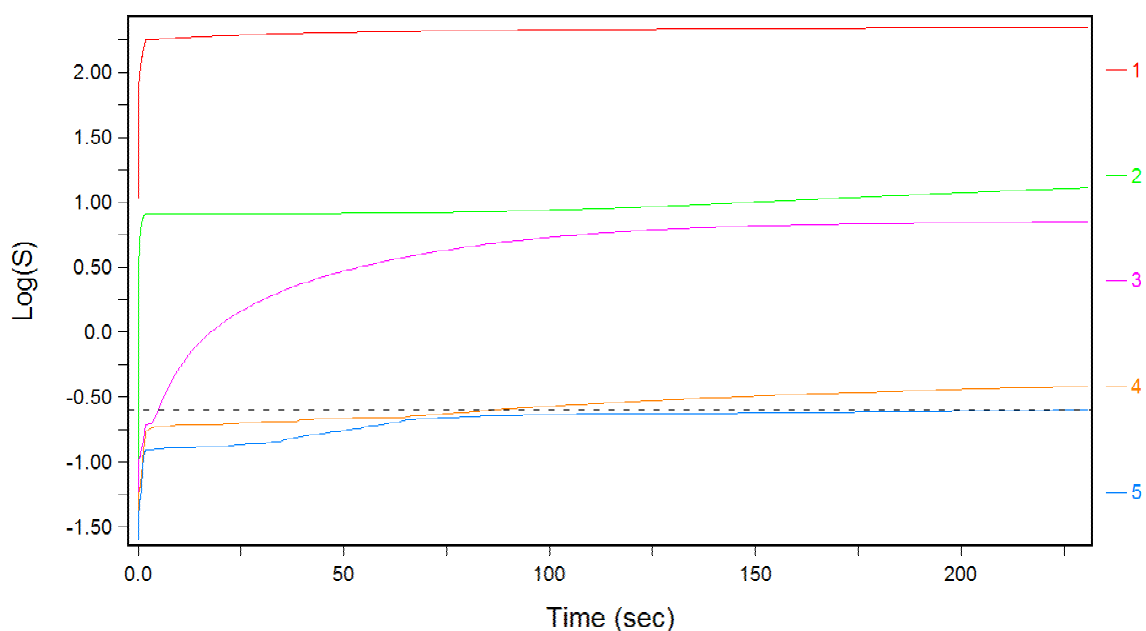


Abb. 4-14 Die EFA-Darstellung der Messserie N5'D, mit Sauerstoffvollsättigung und hoher Kupfer(I)-Komplexkonzentration, für $T = -0.1^{\circ}\text{C}$ zeigt, dass bei diesen hohen Messtemperaturen, vier farbige Species vorliegen. Es handelt sich um ein sekundäres Zerfallsprodukt, welches in einer seriellen Reaktion aus dem primären Zerfallsprodukt gebildet wird.

Abb. 4-14 zeigt, dass in der Serie N5'D mit Sauerstoffvollsättigung und hoher Kupfer(I)-Komplexkonzentration, ein weiteres seriellles Zerfallsprodukt auftritt, wodurch dort vier farbige Species am Reaktionsmechanismus beteiligt sind. Die zweite Zerfallsreaktion muss in der Serie

N5'D im Temperaturbereich von $T = -20.2$ bis $+9.9^\circ\text{C}$ berücksichtigt werden. Somit lautet der Reaktionsmechanismus für diesen Temperaturbereich der Serie N5'D:



Einen Überblick über die in den verschiedenen Temperaturbereichen gültigen Reaktionsmodelle vermittelt Tab. 4-5 in Kapitel 4.2.7.

4.2.4 Originalspektren und berechnete Spektren im UN-System

Zuerst sollen die Originaldaten einer Serie mit Sauerstoffvoll sättigung betrachtet werden. Stellvertretend wurde eine Messung der Serie UNH bei $T = -90.0^\circ\text{C}$ ausgewählt. In den Originalspektren sind zwei Banden sichtbar, eine CT-Bande bei 361 nm und eine schwächere Bande bei ca. 524 nm. Ausgehend vom Dikupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ mit einer breiten Bande bei 349 nm entsteht, ohne sichtbares Zwischenprodukt, ein Kupfer-Sauerstoff-Addukt mit der Hauptbande bei 361 nm ($\epsilon = 11472 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und einer kleineren Bande bei 524 nm ($\epsilon = 883 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Der experimentell ermittelte Wert von $\epsilon = 11447 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für die Serie UNH bei $T = -90.0^\circ\text{C}$, entspricht bestens dem aus der linearen Regression berechneten Wert von $\epsilon = 11472 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Vergleicht man die Bandenlage mit bereits bekannten und eindeutig identifizierten Kupfer-Sauerstoff-Addukten aus der Einleitung, erkennt man, dass eine grosse Ähnlichkeit zum Kupfer-Sauerstoff-Addukt $\{\text{Cu}[\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3]\}_2(\text{O}_2)$ ($\text{HB}(3,5\text{-}i\text{Pr}_2\text{pz})_3 = \text{Hydrido-tris}(3,5\text{-}iso\text{-propyl})\text{pyrazolylborat}$) von Kitajima^[23-25] besteht. Letzteres ist eine Modellverbindung für den side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Komplex in Oxy-Hämocyanin und weist Banden bei 349 nm ($\epsilon = 21000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 551 nm ($\epsilon = 790 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf. Somit lässt sich erkennen, dass es sich beim Kupfer-Sauerstoff-Addukt im UN-System, mit der Hauptbande bei 361 nm, ebenfalls um einen side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Komplex der Zusammensetzung $[\text{Cu}_2(\text{UN-H})(\text{O}_2)]^{2+}$ handelt.

Anhand der Abnahme der Extinktion beim Maximum der Bande des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes (vgl. Insert Abb. 4-15) ca. 12 Sekunden nach Start der Messung, lässt sich erkennen, dass der side-on Peroxo-Komplex zerfällt. Es entsteht dabei das phenoxo- und hydroxoverbrückte Hydroxylierungsprodukt $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN-O})(\text{OH})]^{2+}$. Dieses weist Banden bei 353 nm ($\epsilon = 4525 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ Ligand-zu-Metal Charge-Transfer Bande) und 630 nm

($\epsilon = 330 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; d-d Übergang) auf. In Abb. 4-16 lassen sich die berechneten Spektren aller am Reaktionsmechanismus (Gl. 4-3) beteiligten farbigen Species betrachten.

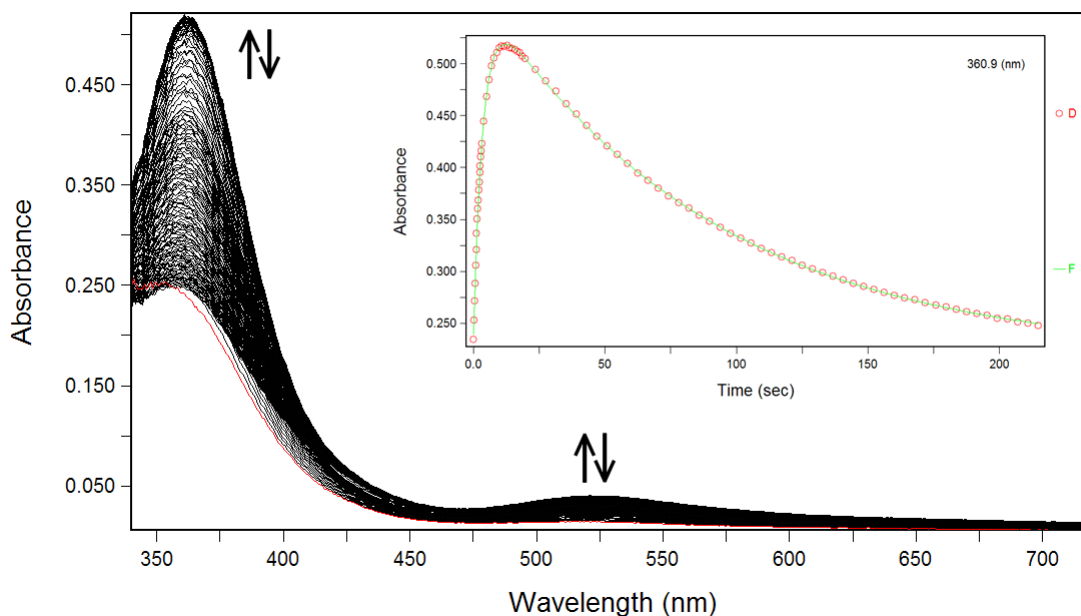


Abb. 4-15 Originalspektren der Oxygenierung des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ für die Serie UNH mit Sauerstoffvollsättigung mit Insert des Extinktions-Zeit-Verlaufes beim Maximum der Bande (361 nm) des side-on Peroxo-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN-H})(\text{O}_2)]^{2+}$. Diodenarray-Messung mit Photochemie. Erstes aufgenommenes Spektrum in roter Farbe dargestellt.

Für $T = -90^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 : $[\text{Cu-Komplex}] = 2.455 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 2.171 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 — = Modellfunktion, ○ = Messdaten

Wie in Kapitel 4.2.6 noch näher erläutert wird, ist der Zerfall des Peroxo-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN-H})(\text{O}_2)]^{2+}$ bei -90°C rein photochemisch bedingt. Unter Bedingungen, welche Photochemie ausschliessen, ist bei -90°C der Peroxo-Dikupfer(II)-UN-Komplex stabil (es tritt somit kein thermischer Zerfall auf; siehe Abb. 4-23).

Der Insert aus Abb. 4-15 zeigt, dass die Modellfunktion, welche durch Gl. 4-3 beschrieben wird (bei $T = -90^\circ\text{C}$ keine Rückreaktion mit k_{-1} vorhanden), bestens in der Lage ist, sowohl die Bildung des Peroxo-Dikupfer(II)-UN-Komplexes, als auch dessen Zerfall zu repräsentieren. Die Anpassung ist auch bei allen anderen Wellenlängen gut und die Standardabweichung beträgt im vorliegenden Fall $5.075 \cdot 10^{-4}$.

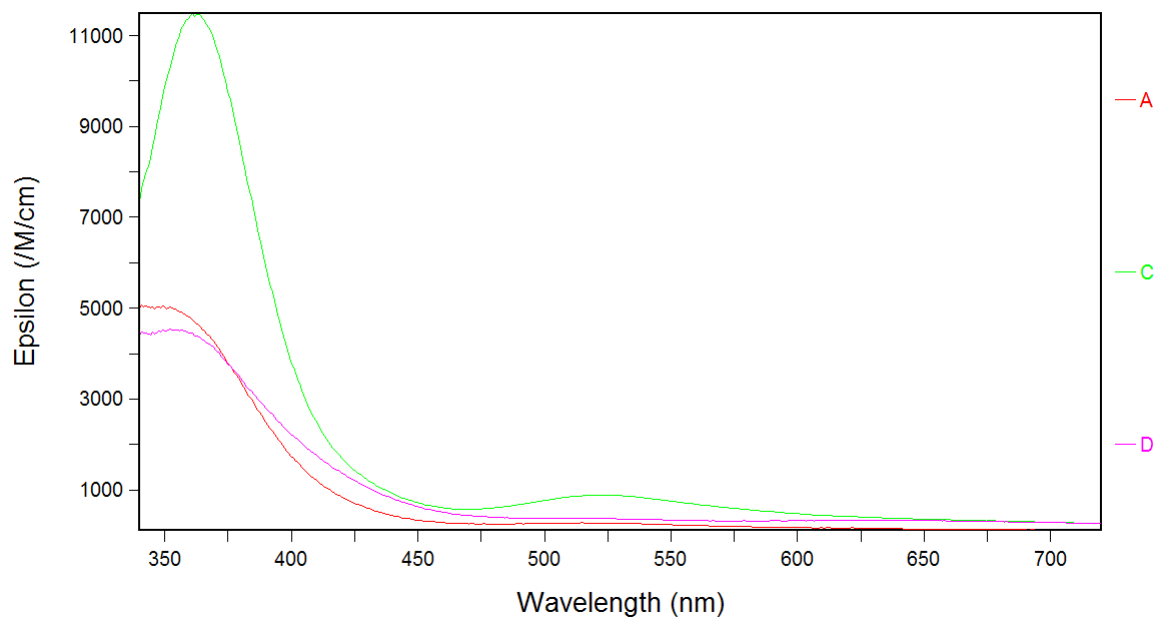


Abb. 4-16 Berechnete Spektren der Oxygenierung des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ für die Serie UNH mit Sauerstoffvollsättigung.

$T = -90^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 : $[\text{Cu-Komplex}] = 2.455 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 2.171 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 $A = [\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$, $C = [\text{Cu}_2(\text{UN-H})(\text{O}_2)]^{2+}$ und $D = [\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN-O})(\text{OH})]^{2+}$

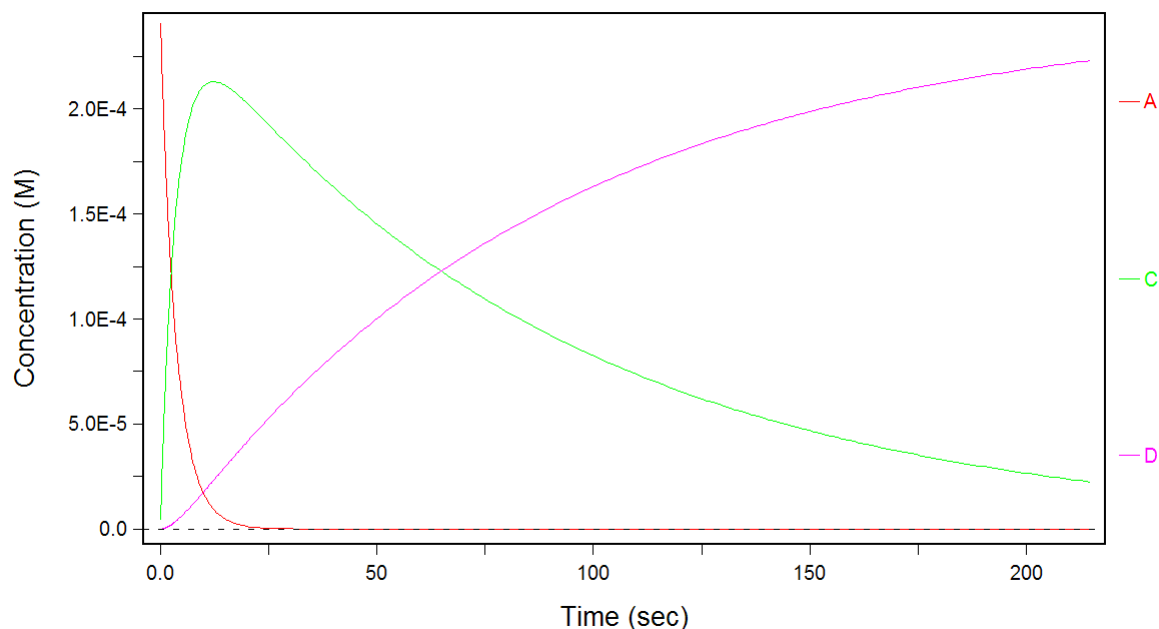


Abb. 4-17 Konzentrationsprofil der Oxygenierung des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ für die farbigen Species der Serie UNH mit Sauerstoffvollsättigung.

$T = -90^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 : $[\text{Cu-Komplex}] = 2.455 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 2.171 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 $A = [\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$, $C = [\text{Cu}_2(\text{UN-H})(\text{O}_2)]^{2+}$ und $D = [\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN-O})(\text{OH})]^{2+}$

Der berechnete Konzentrations-Zeit-Verlauf für die, während der Oxygenierung des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ auftretenden, farbigen Species, ist in Abb. 4-17 am Beispiel der Messserie UNH für $T = -90^\circ\text{C}$ dargestellt. Es handelt sich dabei um Diodenarray Daten, welche Photochemie beinhalten (siehe auch Kapitel 4.2.6). Gemäss dem durch Gl. 4-3 beschriebenen Reaktionsmodell (ohne Rückreaktion k_{-1}), nimmt die Konzentration des Dikupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ (Abb. 4-17 Species A, rote Kurve) kontinuierlich unter Ausbildung des side-on verbrückten $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN-H})(\text{O}_2)]^{2+}$ (Species C, grüne Kurve) ab. Bereits während der Bildung des Peroxo-Dikupfer(II)-UN-Komplexes, welcher nach 12.1 Sekunden die maximale Konzentration von $2.13 \cdot 10^{-4}$ M erreicht, zerfällt dieser weiter zum phenoxo- und hydroxoverbrückten Hydroxylierungsprodukt $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN-O})(\text{OH})]^{2+}$ (Species C, rosarote Kurve) $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN-O})(\text{OH})]^{2+}$. Bereits nach 30 Sekunden ist A nur noch in kleinsten Mengen vorhanden.

Bei den Serien UNA ($T = -40^\circ\text{C}$) und UNB ($T = -35^\circ\text{C}$) ergibt sich eine bessere Anpassung durch Einführen eines zweiten seriellen Zerfallsprodukts. Indiz auf das Vorhandensein eines solchen Zerfallsprodukts gibt der EFA-Plot (siehe Abb. 4-18), welcher die Bildung von vier signifikanten farbigen Species aufzeigt. Dabei handelt es sich um den Dikupfer(I)-Komplex, den Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex, das erste Zerfallsprodukt und das zweite Zerfallsprodukt.

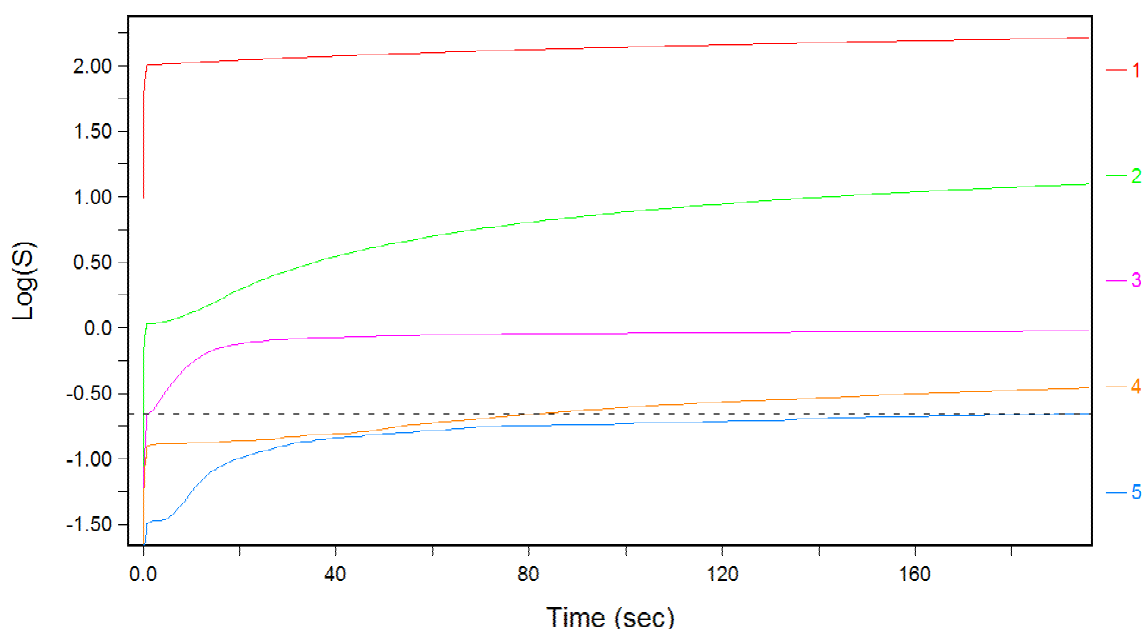


Abb. 4-18 Der EFA-Plot für $T = -35^\circ\text{C}$ der Messserie UNB zeigt vier farbige Species und untermauert damit die Notwendigkeit der Erweiterung des Reaktionsmodells um eine zweite, serielle Zerfallsreaktion.

Ausser bei der Serie UNA, ist der Peroxo-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{UN-H})(\text{O}_2)]^{2+}$ über den gesamten aufgezeichneten Temperaturbereich hinweg ($T = -90$ bis ca. -35°C) sichtbar. Die Serie UNA besitzt weitaus die kleinste Kupfer(I)-Komplexkonzentration aller UN-Serien. Auf Grund des Rauschens, welches bei kleinen Absorptionsänderungen an Bedeutung gewinnt, ist der Peroxo-Dikupfer(II)-UN-Komplex der Serie UNA gegenüber den anderen Serien über einen kleineren Temperaturbereich hinweg sichtbar. Bei einer Temperatur von $T = -30^\circ\text{C}$ reagiert der Dikupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ der Serie UNA mit O_2 in einer Reaktion je erster Ordnung und gesamthaft zweiter Ordnung direkt zum Endprodukt. Anzeichen der Bildung eines Peroxo-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN-H})(\text{O}_2)]^{2+}$ sind bei dieser Temperatur weder im EFA-Plot (zwei farbige Komponenten: Di-Kupfer(I)-Komplex und Zerfallsprodukt) noch in den Originaldaten vorhanden. Auch die Auswertung mit dem Modell für tiefere Temperaturen führt zu keinem sinnvollen berechneten Peroxo-Komplexspektrum.

4.2.5 Originalspektren und berechnete Spektren im N5'-System

Wie am Beispiel der Serie N5'B aufgezeigt wird, besitzen auch die Originalspektren der Oxygenierung des Dikupfer(I)-Komplexes von N5' bekannte Banden (siehe Abb. 4-19 und Abb. 4-20). Die intensivste $\text{O}_2^{2-}\text{-Cu(II)}$ CT-Bande liegt bei 361 nm ($\epsilon = 14153 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für $T = -90^\circ\text{C}$). Eine schwächere Bande liegt bei 472 nm ($\epsilon = 3430 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für $T = -90^\circ\text{C}$) und eine Schulter lässt sich bei ca. 570 nm erkennen. In den Originalspektren der Oxygenierung des Dikupfer(I)-Komplexes von N5, dessen Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex einen praktisch planaren $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Kern besitzt, lassen sich folgende Banden erkennen: 361 nm ($\epsilon = 21400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 423 nm ($\epsilon = 3600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[21]. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Vergleich der Bandenlagen der beiden Systeme miteinander und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen, auf welche in Kapitel 4.2.8 eingegangen wird.

Auf Grund des Aussehens des UV-VIS Spektrums kann auch im N5'-System darauf geschlossen werden, dass die Hauptbanden in den Originalspektren von einem side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Komplex herrühren, welcher die Zusammensetzung $[\text{Cu}_2(\text{N5}')(\text{O}_2)]^{2+}$ besitzt.

Bei der tiefsten gemessenen Temperatur der Serie N5'B lässt sich in der Extinktions-Zeit-Darstellung bei der Wellenlänge des Peroxo-Dikupfer(II)-N5'-Komplexes (361 nm) nur dessen Bildung und noch keine Zerfallsreaktion erkennen (siehe rechten Insert in Abb. 4-19). Die Anpassung der Modellfunktion an die Messdaten ist dabei sehr gut. Mit Ausnahme der

Messserie N5'D (siehe Kapitel 4.2.3) lässt sich auch in den Originalspektren der anderen Serien noch kein Zerfall des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes erkennen.

Die Zerfallsreaktion setzt bei wärmeren Temperaturen allmählich ein, ist aber, auch unter Ausschluss von Photochemie, über eine Größenordnung langsamer als im UN-System. Im Insert der Abb. 4-20 ist der Extinktions-Zeit-Verlauf für $T = -35^\circ\text{C}$ bei 361 nm dargestellt. Dieser zeigt die Bildung des Peroxo-Dikupfer(II)-N5'-Komplexes und dessen Zerfall, welcher nach ca. 4 Sekunden einsetzt und zu O- und N-Dealkylierungsprodukten führt (vgl. Abb. 4-25). Auch bei dieser Temperatur ist die Anpassung zwischen der Modellfunktion und den Originaldaten hervorragend.

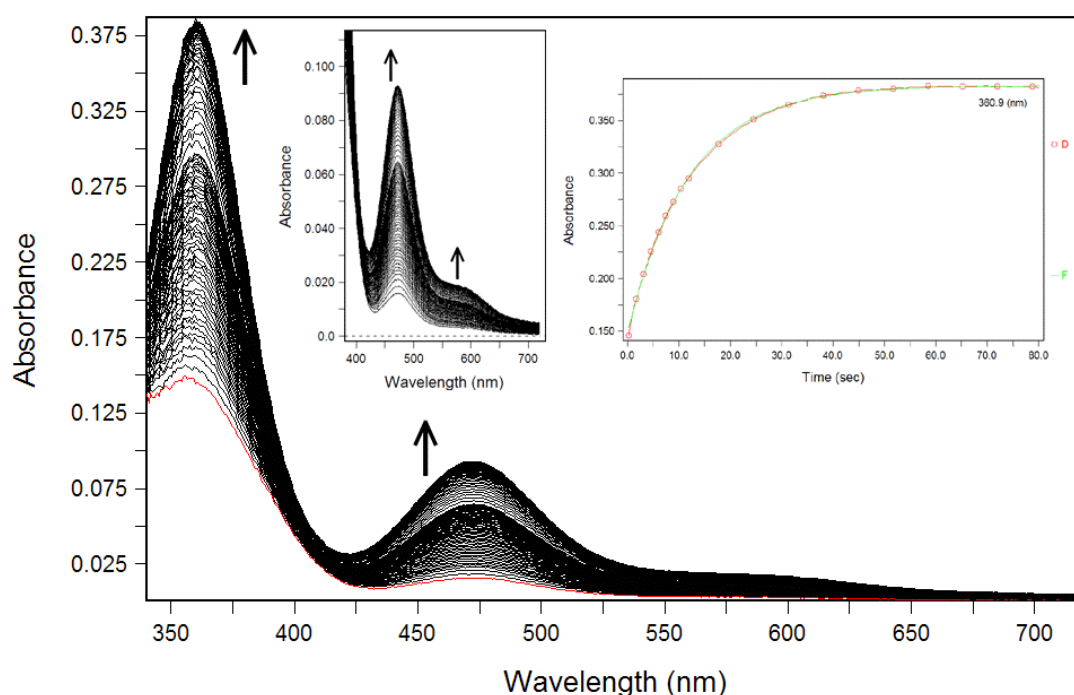


Abb. 4-19 Originalspektren der Oxygenierung des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5}')^{2+}]$ für die Serie N5'B mit Sauerstoffvollsättigung. Insert (links): Zoom des Bereichs von 400 bis 700 nm mit Schulter bei ca. 570 nm. Insert (rechts) Extinktions-Zeit-Verlauf beim Maximum der Bande (361 nm) des side-on Peroxo-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5}')(\text{O}_2)]^{2+}$. Diodenarray-Messung mit Photochemie. Erstes aufgenommenes Spektrum in roter Farbe dargestellt.

Für $T = -90^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 : $[\text{Cu-Komplex}] = 1.354 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 2.171 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 — = Modellfunktion, ○ = Messdaten

Die berechneten Spektren (Abb. 4-21, Serie N5'B, $T = -35^\circ\text{C}$), wurden auf Basis des Reaktionsmodells Gl. 4-5 erstellt. Im berechneten Spektrum des Dikupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5}')^{2+}]$ (rote Kurve in Abb. 4-21) taucht nur eine breite Bande im tiefen Wellenlängenbereich auf, welche bei 340 nm einen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon \approx 4000 \text{ M}^{-1}$

cm^{-1} besitzt. Der Extinktionskoeffizient aus den berechneten Spektren stimmt somit sehr gut mit dem Extinktionskoeffizienten überein, welcher durch das Messen der Extinktion der reiner Kupfer(I)-Komplexlösung bestimmt werden kann (340 nm : $\epsilon \approx 4150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Das berechnete Spektrum des Peroxo-Dikupfer(II)-N5'-Komplexes weist, wie bereits bei der Betrachtung der Originaldaten erwähnt wurde, $\text{O}_2^{2-}\text{-Cu(II)}$ CT-Banden bei 361 nm und ca. 472 nm sowie eine Schulter bei ca. 570 nm auf (grüne Kurve in Abb. 4-21). Die O- und N-Dealkylierungsprodukte besitzen Banden bei 360 nm ($\epsilon = 3307 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und ca. 665 nm ($\epsilon \text{ ca. } 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (rosarote Kurve in Abb. 4-21).

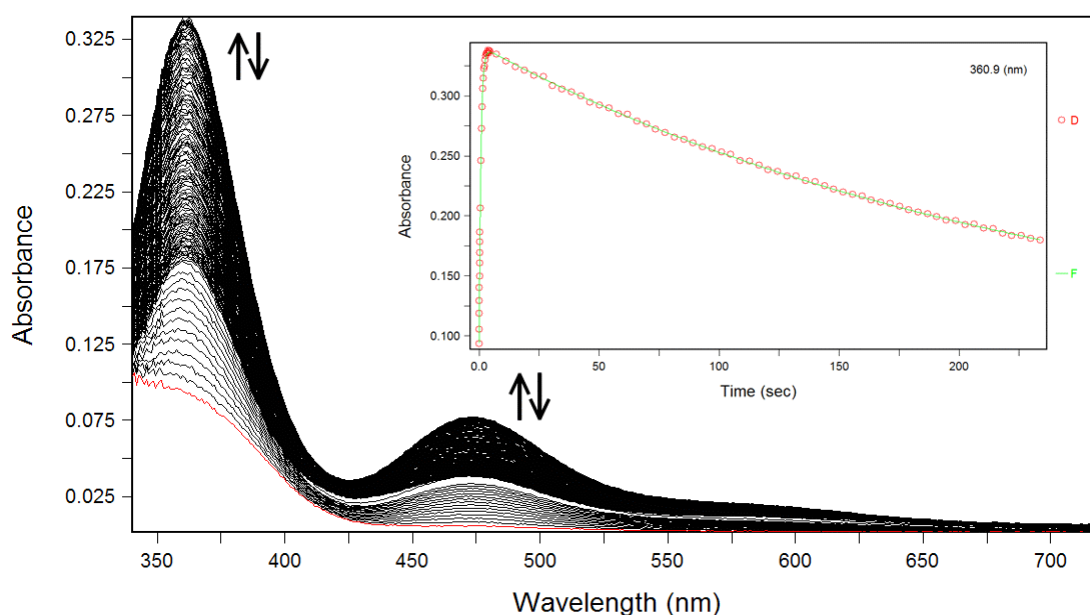


Abb. 4-20 Originalspektren der Oxygenierung des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5}')^{2+}]$ für die Serie N5'B mit Sauerstoffvollsättigung mit Insert des Extinktions-Zeit-Verlaufes beim Maximum der Bande (361 nm) des side-on Peroxo-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5}')(\text{O}_2)]^{2+}$. Diodenarray-Messung (mit Photochemie). Erstes aufgenommenes Spektrum in roter Farbe dargestellt.

Für $T = -35^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 : $[\text{Cu-Komplex}] = 1.271 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 2.038 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 — = Modellfunktion, ○ = Messdaten

Der berechnete Konzentrations-Zeit-Verlauf für die, während der Oxygenierung des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5}')^{2+}]$ auftretenden, farbigen Species, ist in Abb. 4-22 am Beispiel der Messserie N5'B bei $T = -35^\circ\text{C}$ dargestellt. Wie vom Reaktionsmodell Gl. 4-5 vorgegeben, nimmt die Konzentration des Dikupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5}')^{2+}]$ (Abb. 4-22 Species A, rote Kurve) innerhalb der ersten 4 Sekunden, unter Ausbildung des side-on verbrückten $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5}')(\text{O}_2)]^{2+}$ (Species C, grüne Kurve), sehr schnell ab. Danach nimmt die Konzentration des Dikupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5}')^{2+}]$ nur noch schwach ab.

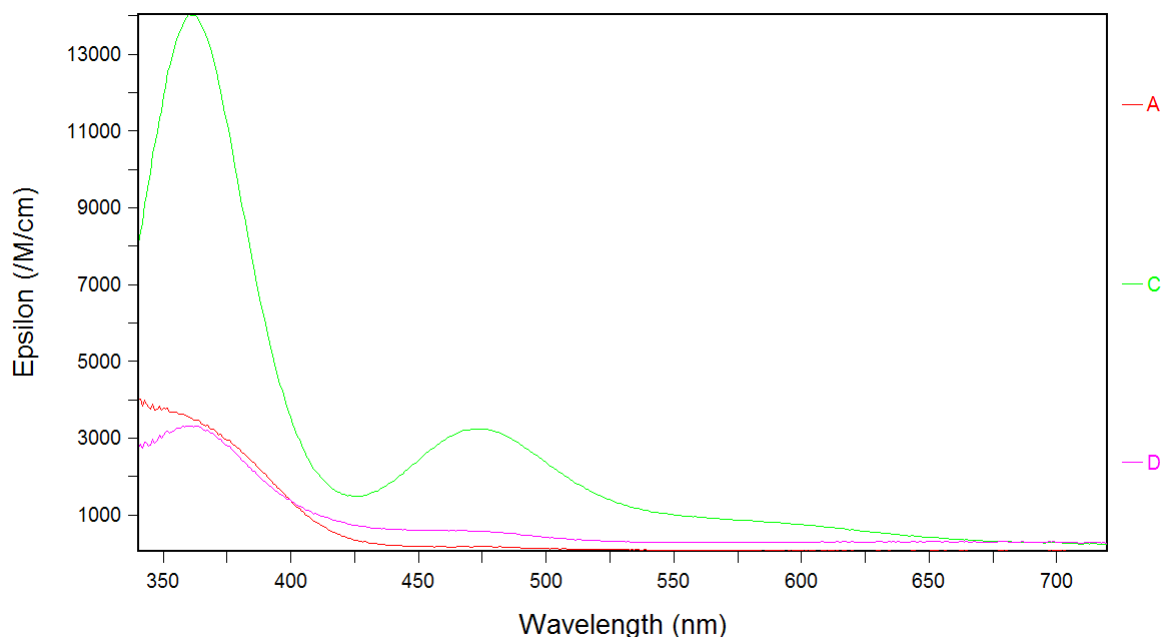


Abb. 4-21 Berechnete Spektren der Oxygenierung des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5}')^{2+}]$ für die Serie N5'B mit Sauerstoffvoll sättigung.

Für $T = -35^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 : $[\text{Cu-Komplex}] = 1.271 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 2.038 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 $A = [\text{Cu}_2(\text{N5}')^{2+}]$, $C = [\text{Cu}_2(\text{N5}')(\text{O}_2)]^{2+}$ und $D = \text{O- und N-Dealkylierungsprodukte}$

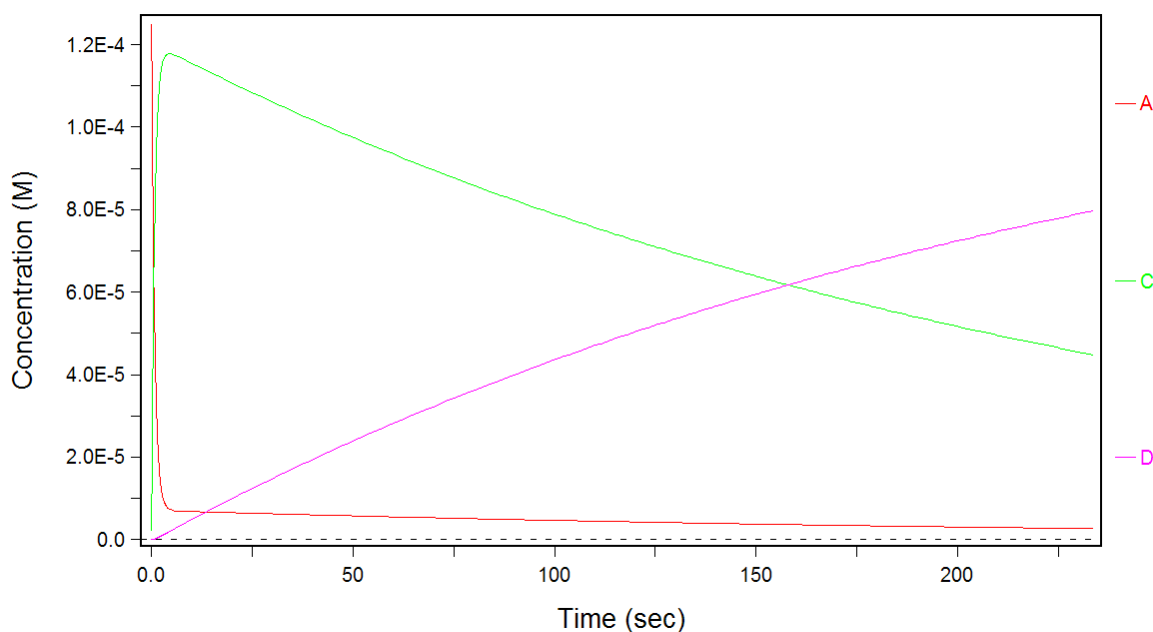


Abb. 4-22 Konzentrationsprofil der Oxygenierung des Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5}')^{2+}]$ für die Serie N5'B mit Sauerstoffvoll sättigung.

Für $T = -35^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 : $[\text{Cu-Komplex}] = 1.271 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 2.038 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 $A = [\text{Cu}_2(\text{N5}')^{2+}]$, $C = [\text{Cu}_2(\text{N5}')(\text{O}_2)]^{2+}$ und $D = \text{O- und N-Dealkylierungsprodukte}$

Bereits während der Bildung des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5}')(\text{O}_2)]^{2+}$, welcher nach 4.5 Sekunden die maximale Konzentration von $1.18 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ erreicht hat, zerfällt dieser weiter zu den O- und N-Dealkylierungsprodukten (Species C, rosarote Kurve).

In allen Messserien des N5'-Systems, ist der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex bis zu der sehr hohen Temperatur von $T = +10^\circ\text{C}$ hin gut erkennbar. Sein berechnetes Spektrum ist aber je nach Messserie mehr oder weniger stark mit Rauschen belegt.

Nur bei der Serie N5'D mit Sauerstoffvollsättigung und hoher Kupfer(I)-Komplekonzentration tritt bei Temperaturen von $T \geq -20^\circ\text{C}$ ein weiteres serielles Zerfallsprodukt auf (siehe Abb. 4-14 und Gl. 4-6).

4.2.6 Die Zerfallsreaktionen der Peroxo-Komplexe von UN und N5'

Bereits bei den dreizähligen Dikupfer(I)-Komplexen $[\text{Cu}_2(\text{R-XYL-H})]^{2+}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{MeO}, t\text{-Bu}, \text{F}, \text{CN}, \text{NO}_2$)^[1] konnte bei Temperaturen unterhalb $T = -50^\circ\text{C}$, beim Zerfall des side-on Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes und der Bildung des Hydroxylierungsproduktes, Photochemie beobachtet werden. Da auch der Ligand UN einen aromatischen Brückenliganden aufweist, war zu erwarten, dass auch die Hydroxylierungsreaktion des Peroxo-Dikupfer(II)-UN-Komplexes photochemisch beeinflusst wird. Der Ligand N5' hingegen besitzt an Stelle des aromatischen Spacers eine Etherbrücke. Die strukturellen Einheiten einer chemischen Verbindung, welche die Absorption von UV-Strahlung ermöglichen, sind die Chromophore. Chromophore deren Elektronen sich leicht anregen lassen, besitzen konjugierte Doppelbindungen (z.B. Aromaten). Auch eine Ether-Gruppe stellt ein Chromophor dar, deren freie Elektronen des Sauerstoffatoms sich aber bedeutend schwerer durch UV-Licht anregen lassen im Vergleich zu den delokalisierten Elektronen von Aromaten. Da im Gegensatz zum UN-System das N5'-System mit seiner Etherbrücke nur einen schwach anregbaren Chromophor besitzt, muss der photochemische Effekt auf die Zerfallsreaktion des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes beim N5'-System klein sein.

Während der UV-VIS spektroskopisch verfolgten Tieftemperatur Bench-Top Oxygenierungsreaktion von $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{H-XYL-H})]^{2+}$ in CH_2Cl_2 bei $T = -80^\circ\text{C}$, konnte nie ein Peroxo-Zwischenprodukt der Art $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{H-XYL-H})(\text{O}_2)]^{2+}$ nachgewiesen werden^[26]. Der eben erwähnte Peroxo-Komplex kann nur durch rasche Tieftemperaturkinetik nachgewiesen werden. Bench-Top Oxygenierungsreaktionen unter den gleichen Bedingungen mit dem Komplex $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{UN})]^{2+}$ liefern ein anderes Bild: Der Peroxo-Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN})(\text{O}_2)]^{2+}$ kann

nachgewiesen werden und ist bei $T = -80^{\circ}\text{C}$, ohne Intensitätsabnahme, während über einer Stunde stabil^[27]. Die experimentellen Bedingungen wurden in beiden Fällen so gewählt, dass keine Photochemie auftrat. Die Stabilität des Peroxo-Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN})(\text{O}_2)]^{2+}$ rührt von einer verlangsamten Hydroxylierungsreaktion her.

Die Tieftemperatur kinetische Analyse der UV-VIS spektroskopisch verfolgten Oxygenierung von $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ in CH_2Cl_2 bei $T = -90^{\circ}\text{C}$, zeigt die Bildung des side-on verbrückten $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN})(\text{O}_2)]^{2+}$. Da das volle Spektrum der Halogenlampe und somit auch die energiereiche kurzwellige Strahlung durch die Messzelle geschickt wird, tritt Photochemie auf. Bei $T = -90^{\circ}\text{C}$ zerfällt daher der Peroxo-Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN})(\text{O}_2)]^{2+}$ sogleich in einer Hydroxylierungsreaktion zu $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN-O}^{\cdot-})(\text{OH})]^{2+}$ (vgl. rote Kurve aus Abb. 4-23).

Wird die Oxygenierung aber mit der im experimentellen Teil beschriebenen Singlewavelength-Apparatur durchgeführt, so kann der photochemische Anteil an der Reaktion eliminiert werden. Der Peroxo-Dikupfer(II)-UN-Komplex wird vollständig ausgebildet und nach 100 Sekunden liegt die maximale Menge an Peroxo-Komplex vor. Die Absorption verändert sich nicht und es tritt kein thermischer Zerfall auf (vgl. blaue Kurve aus Abb. 4-23).

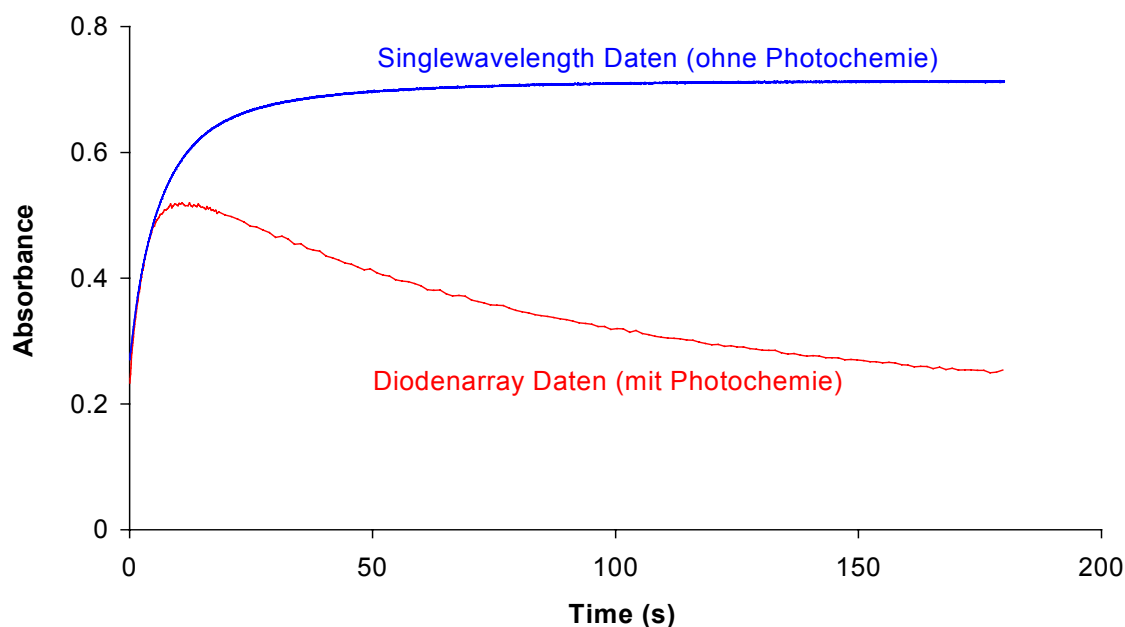


Abb. 4-23 Einfluss der Photochemie bei Diodenarray Messungen auf die Stabilität des side-on Peroxo-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN-H})(\text{O}_2)]^{2+}$. Vergleich der Extinktions-Zeit-Verläufe in CH_2Cl_2 bei $T = -90^{\circ}\text{C}$ und $\lambda = 361 \text{ nm}$ zwischen Singlewavelength Daten (blaue Kurve; $[\text{Cu-Komplex}] = 2.991 \cdot 10^{-4}$, $[\text{O}_2] = 2.171 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) und Diodenarray Daten (rote Kurve $[\text{Cu-Komplex}] = 2.455 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 2.171 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

Der im Diodenarray Experiment beobachtete Zerfall des Peroxo-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN-H})(\text{O}_2)]^{2+}$ zum phenoxo- und hydroxoverbrückten Hydroxylierungsprodukt $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN-O})(\text{OH})]^{2+}$ ist somit bei $T = -90^\circ\text{C}$ vollständig photochemisch begründet.

Vergleicht man die Extinktions-Zeit-Darstellungen der Oxygenierungen der Dikupfer(I)-Komplexe mit UN und N5' (Abb. 4-23 Abb. 4-24), bestätigt sich die Eingangs formulierte Annahme: Im Gegensatz zum UN-System, spielt bei N5' die Photochemie bei der Zerfallsreaktion des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes nur eine untergeordnete Rolle. In Abb. 4-24 lässt sich erkennen, dass der side-on verbrückte $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{N5}')(\text{O}_2)]^{2+}$ selbst unter dem Einfluss von Photochemie, in der Diodenarray-Messung (rote Kurve), nur zu einem sehr geringen Anteil zerfällt. Bereits nach 50 Sekunden wird die maximale Extinktion des Peroxo-Komplexes erreicht. Im Fall der Singlewavelength-Messung, d.h. unter Abwesenheit von Photochemie, bleibt der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex mit N5' selbst bei $T = -75^\circ\text{C}$ über längere Zeit stabil (vgl. blaue Kurve in Abb. 4-24).

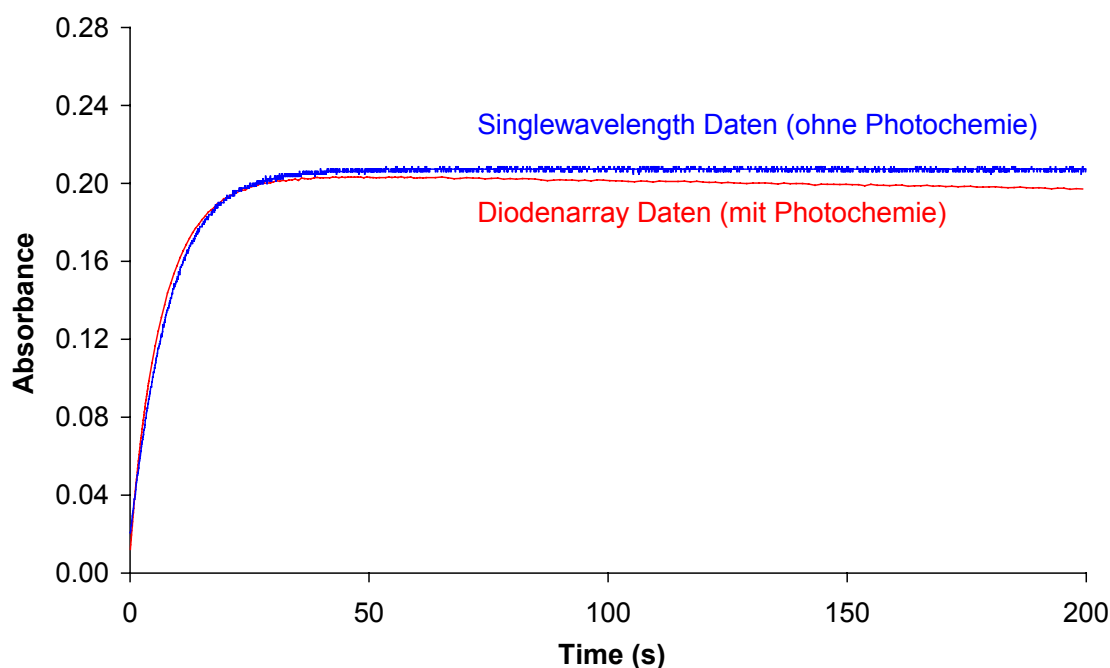


Abb. 4-24 Einfluss der Photochemie bei Diodenarray Messungen auf die Stabilität des side-on Peroxo-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5}')(\text{O}_2)]^{2+}$. Vergleich der Extinktions-Zeit-Verläufe in CH_2Cl_2 bei $T = -75.2^\circ\text{C}$ und $\lambda = 470 \text{ nm}$ zwischen Singlewavelength Daten (blaue Kurve; $[\text{Cu-Komplex}] = 2.360 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 2.138 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) und Diodenarray Daten (rote Kurve $[\text{Cu-Komplex}] = 2.360 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 2.138 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

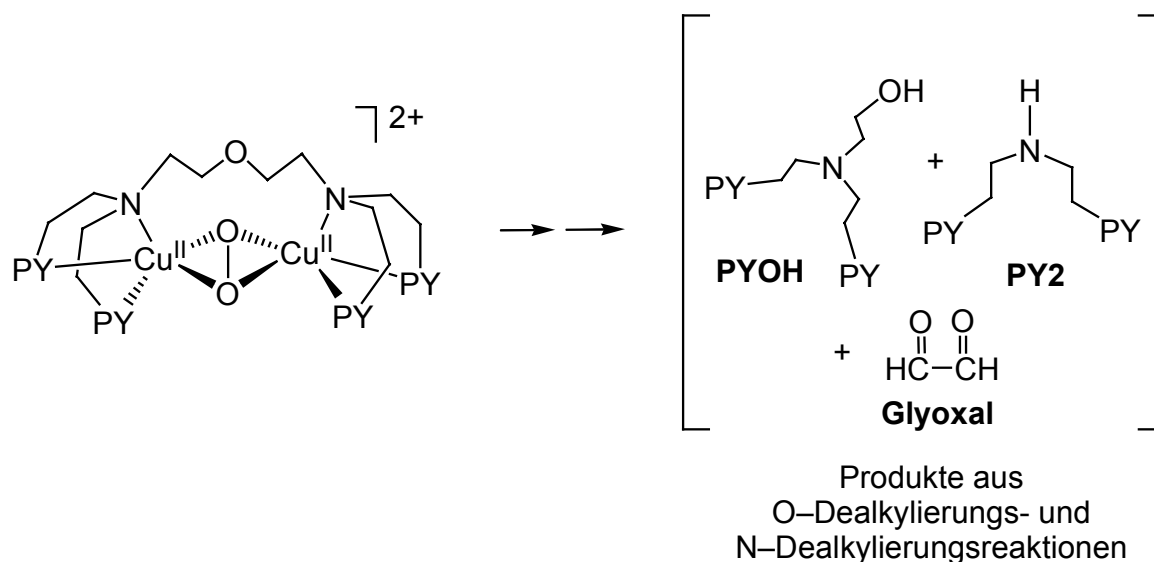


Abb. 4-25 Produkte der Zerfallsreaktion des Peroxokomplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5})(\text{O}_2)]^{2+}$

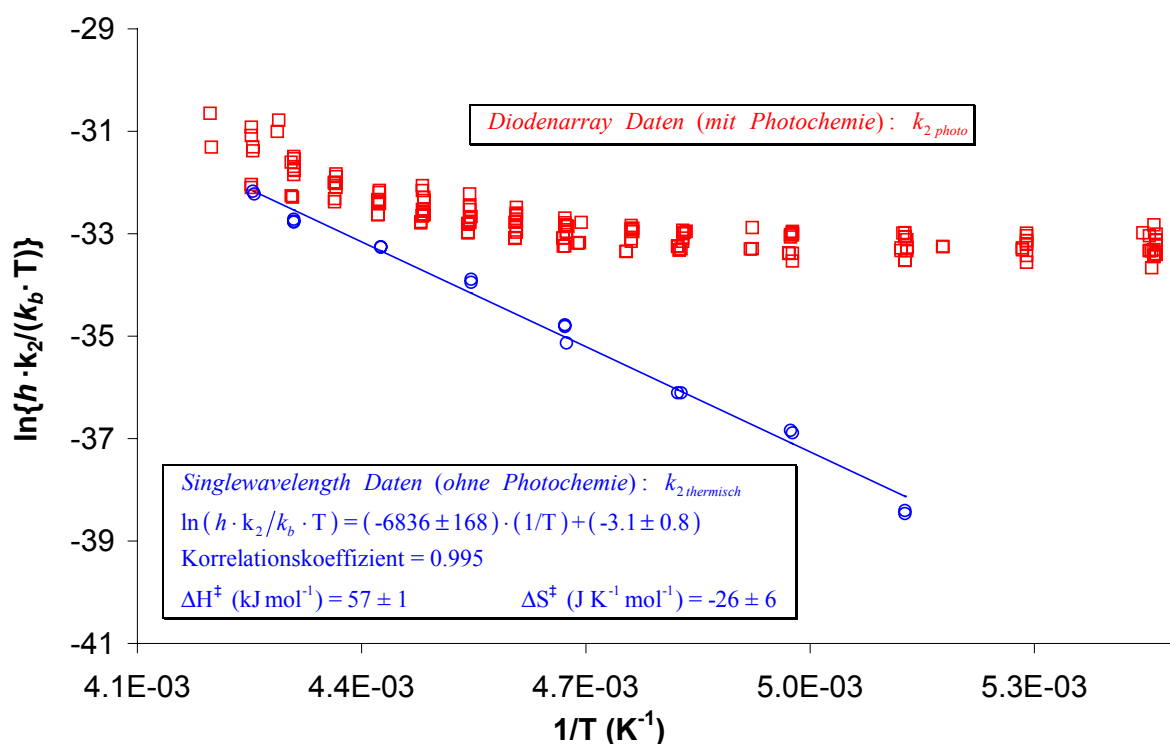


Abb. 4-26 Einfluss der Photochemie auf die Hydroxylierungsreaktion des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN-H})(\text{O}_2)]^{2+}$. Der Eyring-Plot zeigt, dass unter experimentellen Bedingungen, welche Photochemie begünstigen, die Hydroxylierungsreaktion deutlich schneller abläuft. Der Wert von $k_{2, \text{photo}}$ ist sowohl Geräte- als auch Experimentespezifisch und wird deshalb nicht erwähnt. Temperaturbereiche für die lineare Regression der Singlewavelength-Daten: $T = -80$ bis -40°C . Experimentelle Bedingungen vgl. Abb. 4-23.

Erst bei höheren Temperaturen ist der Zerfall des Peroxo-Dikupfer(II)-N5'-Komplexes ausgeprägt (vgl. Abb. 4-20 für $T = -35^\circ\text{C}$). Karlins Gruppe ist es gelungen die Zerfallsprodukte des Peroxo-Dikupfer(II)-N5'-Komplexes zu identifizieren. Aus der Oxygenierungsreaktion von $[\text{Cu}_2(\text{N}5')][\text{ClO}_4]_2$ in DMF bei Raumtemperatur konnten nach 48 Stunden organische Produkte isoliert und charakterisiert werden. Es handelt sich dabei um die O-Dealkylierungs- und N-Dealkylierungsprodukte PYOH, PY2 und Glyoxal, welche mittels ^1H NMR, EI-MS und FAB-MS nachgewiesen werden konnten (siehe Abb. 4-25) ^[22].

Sowohl durch den photochemischen als auch durch den thermischen Zerfall des side-on Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN-H})(\text{O}_2)]^{2+}$, entsteht dasselbe phenoxo- und hydroxo-verbrückte Hydroxylierungsprodukt $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN-O})(\text{OH})]^{2+}$. Die durch k_2 charakterisierte Hydroxylierungsreaktion wurde sowohl mit dem Diodenarray-Spektrometer als auch mit dem Singlewavelength-Gerät verfolgt. Das Singlewavelength-Setup verhinderte dabei das Auftreten von Photochemie, wodurch die Hydroxylierungsreaktion ausschliesslich thermisch verlief. Durch Auswertung der Messdaten aus dem Singlewavelength-Experiment auf Basis des Reaktionsmodells Gl. 4-3 konnten die Geschwindigkeitskonstanten $k_{2 \text{ thermisch}}$ (im Eyring-Plot Abb. 4-26 in blauer Farbe dargestellt) und die Aktivierungsparameter für die thermisch dominierte Hydroxylierungsreaktion erhalten werden (siehe Tab. 4-6).

Die Geschwindigkeitskonstanten $k_{2 \text{ photo}}$ aus dem Diodenarrayexperiment werden im Eyring-Plot Abb. 4-26 in roter Farbe dargestellten. Im tiefen Temperaturbereich von $T = -90$ bis ca. -60°C wird die mit dem Diodenarray-Spektrometer verfolgte Hydroxylierungsreaktion klar photochemisch dominiert. Die in diesem Temperaturbereich mit dem Diodenarray-Spektrometer ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{2 \text{ photo}}$ sind alle gleich gross und beschreiben eine Gerade, welche parallel zur Abszisse verläuft. Der Wert von $k_{2 \text{ photo}}$ ist in diesem Temperaturbereich grösser als die Werte von $k_{2 \text{ thermisch}}$, ist temperaturunabhängig und sowohl Geräte- als auch Experimentespezifisch, weshalb er nicht explizit erwähnt wird.

Die mit dem Diodenarray-Spektrometer ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{2 \text{ photo}}$ nähern sich erst bei Temperaturen $T > -40^\circ\text{C}$ an die Geschwindigkeitskonstanten aus dem Singlewavelength-Experiment an. Dies bedeutet, dass die Diodenarray-Daten von ca. $T = -60^\circ\text{C}$ zu höheren Temperaturen hin immer mehr durch die thermische Hydroxylierungsreaktion beeinflusst werden. Bei $T > -40^\circ\text{C}$ werden sie dann schlussendlich durch die thermische Hydroxylierungsreaktion dominiert.

4.2.7 Eyring- und Van't Hoff-Plots der beiden Systeme UN und N5'

Im folgenden werden die Eyring- und Van't Hoff-Plots für die Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Teilreaktionen der beiden Reaktionssysteme von UN (Abb. 4-27 bis Abb. 4-29 sowie Abb. 4-30) und N5' (Abb. 4-31 bis Abb. 4-33 sowie Abb. 4-34) aufgezeigt. Darüber hinaus sind in Tab. 4-4 und Tab. 4-5 die verschiedenen Modelle aufgeführt, welche zur Auswertung der Messdaten und zur Erstellung ebengenannter Eyring- und Van't Hoff-Plots verwendet wurden.

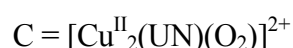
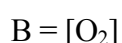
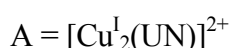
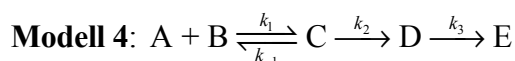
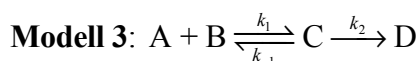
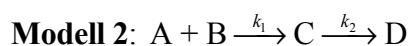
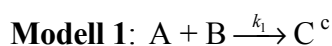
Wie bereits oben erwähnt wurde, ist das Reaktionsgleichungssystem, der Oxygenierungsreaktionen im UN und N5'-System relativ einfach: Der homodinukleare Kupfer(I)-Startkomplex reagiert mit Disauerstoff ohne sichtbares Zwischenprodukt zu den side-on verbrückten $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexen mit UN und N5'. Dieser ist über einen gewissen Temperaturbereich hinweg stabil und liegt vollausgebildet vor. Bei wärmeren Temperaturen liegt der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex mit UN und N5' nicht mehr vollausgebildet vor und zerfällt zum Hydroxylierungsprodukt (UN-System vgl. Abb. 4-7) oder zu O-Dealkylierungs- und N-Dealkylierungsprodukten (N5'-System vgl. Abb. 4-25). Dementsprechend muss eine mit k_{-1} bezeichnete Rückreaktion sowie eine mit k_2 bezeichnete Zerfallsreaktion eingeführt werden. In vereinzelt Fällen ist eine weitere serielle Zerfallsreaktion beobachtbar, deren Einbezug ins Reaktionsschema zu verbesserten Anpassungen führt. Das Auftauchen einer weiteren farbigen Species, welche durch diese weitere serielle Zerfallsreaktion gebildet wird, lässt sich auch im EFA-Plot erkennen. Die Geschwindigkeitskonstante dieser zweiten Zerfallsreaktion wird mit k_3 bezeichnet.

In den unten aufgeführten Eyring-Plots sind ebenfalls die wichtigsten Angaben zu den linearen Regressionen aufgeführt. Einzelheiten zu den Modellen lassen sich in den Tab. 4-4 und Tab. 4-5 finden. Der Temperaturbereich, für welchen die Eyring-Plots erstellt wurden, lässt sich, zusammen mit den experimentellen Bedingungen, der Legende entnehmen.

4.2.7.1 Darstellungen und Auswertungsergebnisse für das UN-System

Im folgenden werden zuerst die Auswertungsergebnisse des UN-Systems besprochen.

Serie	Modell	Temperaturbereich [°C]	k_1	k_{-1}	k_2	k_3
UNA	2	-89.9 bis -69.9	fix ^a		variabel	
UNA	3	-60.1 bis -50.0	variabel ^b	fix	variabel	
UNA	4	-40	variabel	fix	variabel	fix
UNB	2	-90 bis -62.8	fix		variabel	
UNB	2	-59.1 bis -38.0	variabel	fix	variabel	
UNB	4	-35	variabel	fix	variabel	fix
UNC	3	-90 bis -38	variabel	fix	variabel	
UNE	3	-90 bis -41	variabel	fix	variabel	
UNG	2	-90.1 bis -72.2	fix		variabel	
UNG	3	-66.1 bis -38.1	variabel	fix	variabel	
UNH	2	-90.0 bis -78.1	fix		variabel	
UNH	3	-65.8 bis -41.1	variabel	fix	variabel	
UNI	3	-90.1 bis -41.1	variabel	fix	variabel	
UNJ	3	-90.1 bis -50.0	variabel	fix	variabel	



Tab. 4-4 Reaktionsmodelle und ihre gültigen Temperaturbereiche zur Repräsentation der Originaldaten im UN-System. Die vier letzten Spalten geben Aufschluss darüber ob die entsprechende Geschwindigkeitskonstante während der Anpassung variabel oder fix gehalten wurde.

^a Fix bedeutet, dass Specfit bei der Parameteranpassung den betreffenden vorgegebenen Schätzwert beibehalten musste und somit nicht verändern durfte.

^b Variabel bedeutet, dass Specfit bei der Parameteranpassung den betreffenden vorgegebenen Schätzwert verändern durfte.

^c Im UN-System zerfällt der Peroxo-Komplex auch bei den tiefsten Temperaturen geringfügig, womit das Modell I im UN-System gar nie benötigt wird. Aus Vergleichsgründen zum N5'-System wurde die Bezeichnung der Modelle aber einheitlich gestaltet.

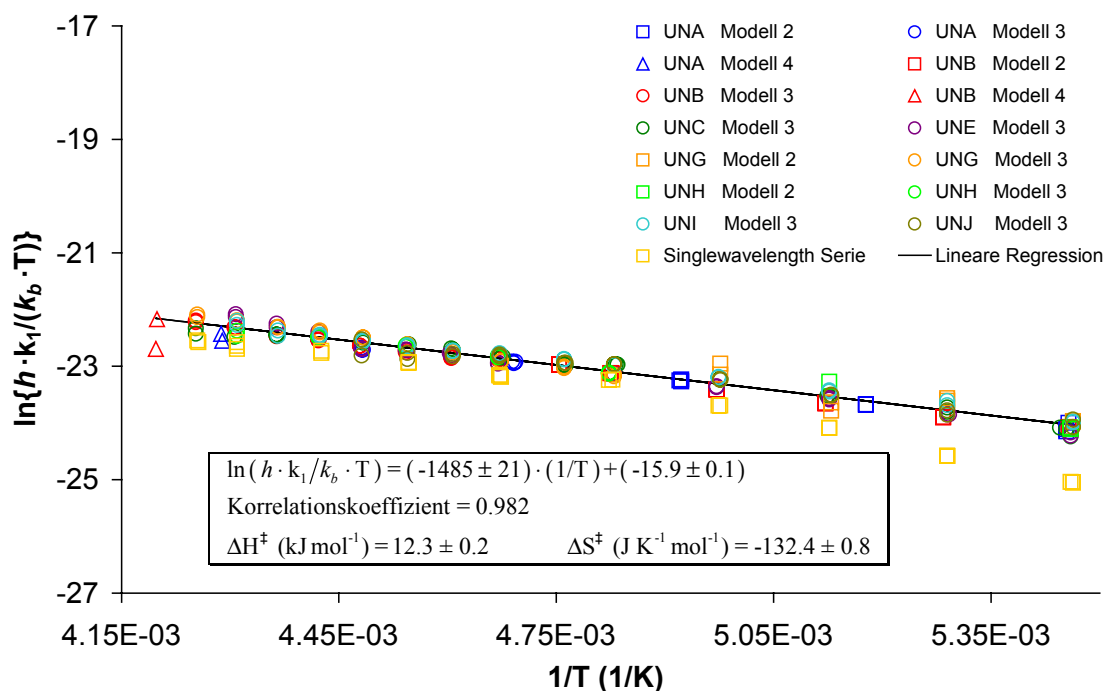


Abb. 4-27 Eyring-Plot und lineare Regression für die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Reaktion von $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ mit O_2 . Temperaturbereich von $T = -90$ bis -35°C . Einzelheiten zu den Modellen siehe Tab. 4-4. Die Messdaten zur Singlewavelength Serie wurden bei 361 nm registriert.

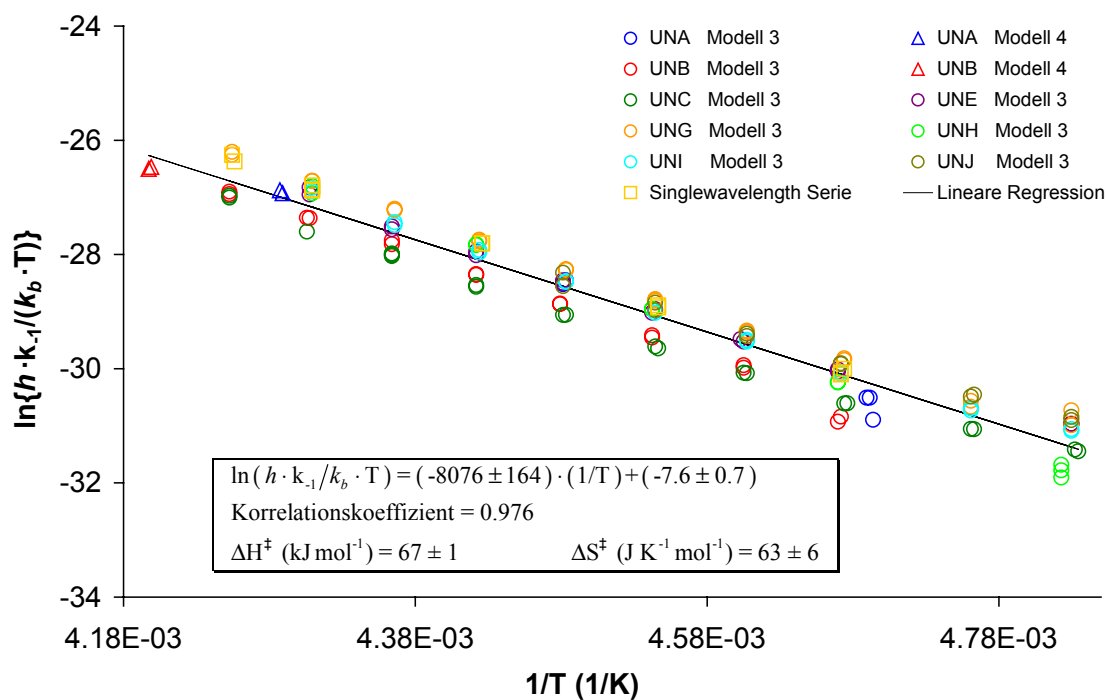


Abb. 4-28 Eyring-Plot und lineare Regression für die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Reaktion von $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ mit O_2 . Temperaturbereich von $T = -66$ bis -35°C . Einzelheiten zu den Modellen siehe Tab. 4-4.

Je nach experimentellen Bedingungen zerfällt der Peroxo-Komplex von UN photochemisch dominiert (Diodenarray Messungen, $k_{2\text{ photo}}$, $T = -90$ bis -60°C) oder thermisch dominiert (Singlewavelength Messungen, $k_{2\text{ thermisch}}$, $T = -78$ bis -38°C). Der Eyring-Plot mit den Parametern aus dem Singlewavelength-Experiment ist in Abb. 4-29 dargestellt.

Wie sich in den unten aufgeführten Eyring- und Van't Hoff-Plots Abb. 4-27 bis Abb. 4-30 erkennen lässt, ist das in Abb. 4-7 dargestellte Reaktionssystem in der Lage die Messdaten richtig zu repräsentieren.

Die linearen Regressionen der Eyring- und Van't Hoff Plots des UN-Systems zeigen kleine Streuungen und liefern kinetische und thermodynamische Parameter mit kleinen Standardabweichungen. Die Korrelationskoeffizienten (R-Werte) liegen im Bereich zwischen 0.995 und 0.976. Somit können die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger sehr genau bestimmt werden.

Im Eyring-Plot von k_1 lässt sich erkennen, dass die Singlewavelength Serie SW1 im Temperaturbereich von $T = -90$ bis -73°C geringfügig von den anderen Serien abweicht (zu langsame Bildung des Peroxo-Komplexes), was aber nicht von grosser Bedeutung ist und deswegen nicht weiter untersucht wurde.

Im Van't Hoff-Plot sind die Gleichgewichtskonstanten K_1 aller Messserien für $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{K_1} C$ aufgeführt (vgl. Abb. 4-30 und Abb. 4-34). Zur Erstellung des Van't Hoff-Plots wird der natürliche Logarithmus von $K_1 = k_1/k_{-1}$ gegen $1/T$ aufgetragen.

Gemäss Gl. 4-7 liesse sich ΔH° aus der Steigung und ΔS° aus dem Achsenabschnitt der durch die Punkte gehenden linearen Regressionsgeraden des Van't Hoff-Plots berechnen.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln(K_1)$$

Gl. 4-7

Die direkte Anwendung von Gl. 4-7 zur Bestimmung von ΔH° und ΔS° bedingt, dass sowohl k_1 als auch k_{-1} für denselben Temperaturbereich Gültigkeit (Gerade im entsprechenden Eyring-Plot) besitzen. Diese Bedingung ist nicht immer erfüllt und kann zu einem Verlust an verwertbaren Messdaten führen.

Um die Ergebnisse aus einem möglichst grossen Temperaturbereich berücksichtigen zu können, wird deshalb bei der Berechnung von ΔH° und ΔS° nicht auf Gl. 4-7, sondern auf Gl. 4-8 zurückgegriffen.

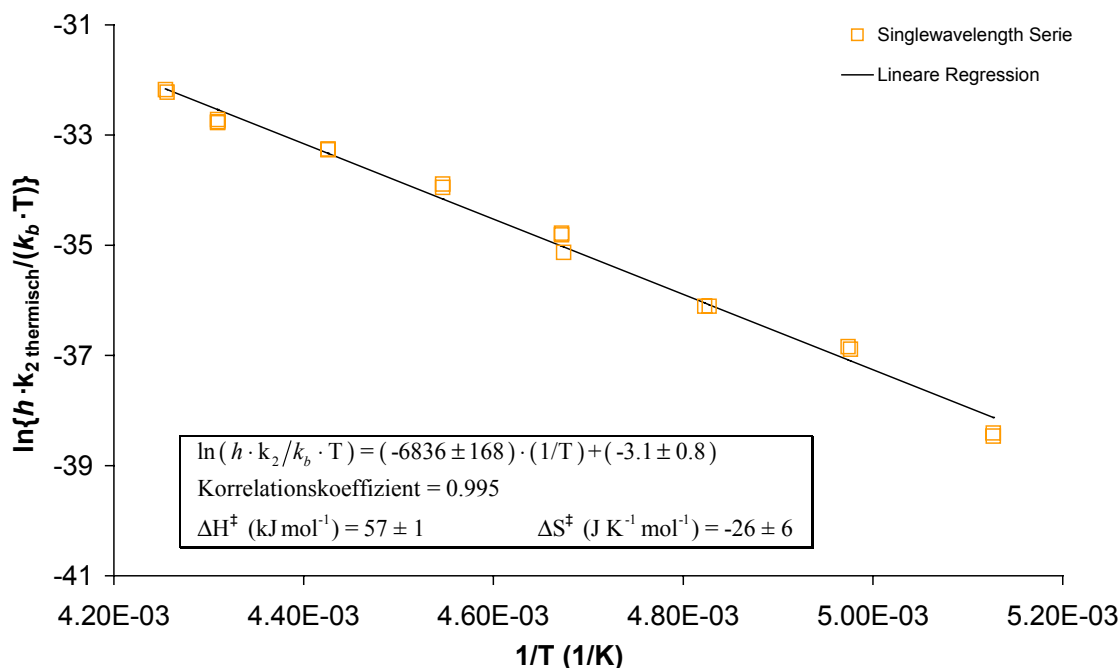


Abb. 4-29 Eyring-Plot und lineare Regression für die Geschwindigkeitskonstante k_2 thermisch der Reaktion von $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ mit O_2 . Die Messungen wurden mit dem Singlewavelength Gerät durchgeführt, womit der Zerfall des Peroxo-Komplexes rein thermisch bedingt ist. Temperaturbereich: -78.1 bis -65.8°C, Modell 2; -59.2 bis -38.1°C, Modell 3 (siehe Tab. 4-4). $[\text{Cu-Komplex}] = 2.991 \cdot 10^{-4}$, $[\text{O}_2] = 2.171 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

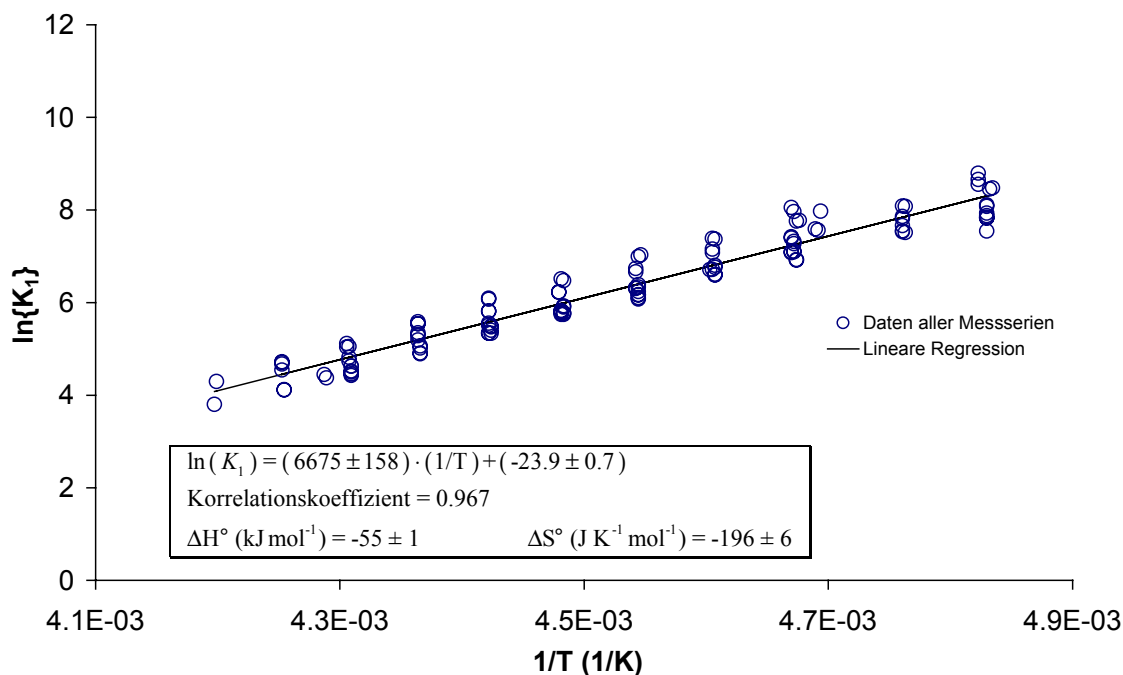


Abb. 4-30 Van't Hoff-Plot und lineare Regression für die Gleichgewichtskonstante K_1 der Reaktion von $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ mit O_2 . Temperaturbereich von -65 bis -35°C.

Gl. 4-8 stellt Gl. 3-54 aus dem theoretischen Teil in abgeänderter Form dar. Gemäss Gl. 4-8 basiert die Berechnung von ΔH° und ΔS° somit auf den Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger und Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger , welche mittels linearer Regression berechnet werden konnten (UN-System: siehe Abb. 4-27 und Abb. 4-28; N5'-System: siehe Abb. 4-31 und Abb. 4-32).

$$dH^\circ - TdS^\circ = \Delta H_{(k_{+1})}^\ddagger - \Delta H_{(k_{-1})}^\ddagger - T(\Delta S_{(k_{+1})}^\ddagger - \Delta S_{(k_{-1})}^\ddagger) \quad \text{Gl. 4-8}$$

Die dabei erhaltenen Werte für ΔH° und ΔS° werden in Tab. 4-6 und Tab. 4-7 aufgeführt.

4.2.7.2 Darstellungen und Auswertungsergebnisse für das N5'-System

Auch die linearen Regressionen der Eyring- und Van't Hoff Plots des N5'-Systems zeigen kleine Streuungen und liefern kinetische und thermodynamische Parameter mit kleinen Standardabweichungen (siehe Tab. 4-6 und Tab. 4-7).

Im Vergleich zum UN-System fällt auf, dass der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex mit N5' in allen Messserien selbst noch bei $T = +10^\circ\text{C}$ ein korrekt berechnetes Peroxo-Spektrum besitzt und die Peroxo-Bande in der Serie N5'D sogar noch in den Originalspektren zu erkennen ist. Dementsprechend ist im N5'-System auch der Linearitätsbereich des Eyring-Plots für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 viel grösser als jener im UN-System. Er erstreckt sich von $T = -90$ bis -5°C (N5'-System) im Gegensatz zu $T = -90$ bis -35°C (UN-System).

Der Bereich, in welchem der Peroxo-Komplex von N5' nicht mehr voll ausgebildet wird und in welchem der Eyring-Plot linear ist, liegt ebenfalls bei höheren Temperaturen und erstreckt sich von $T = -25$ bis $+10^\circ\text{C}$ im Gegensatz zu $T = -66$ bis -35°C im UN-System. Das gleiche Verhalten trifft auch für den Linearitätsbereich des thermischen Zerfalls des Peroxo-Komplexes zu. Im N5'-System liegt er für k_2 im Bereich von $T = -25$ bis $+10^\circ\text{C}$, wohingegen er sich im UN-System von $T = -78$ bis -38°C erstreckt. Auf die Unterschiede zwischen dem UN- und dem N5'-System wird in Kapitel 4.2.8 eingegangen.

Die Messdaten zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_2 des N5'-Systems, wurden mit dem Diodenarray Spektrometer registriert. Auf einen photochemischen Anteil an der Zerfallsreaktion wurde somit nicht speziell korrigiert, was aber auch nicht zwingend notwendig ist (siehe Kapitel 4.2.6).

Gemäss Abb. 4-24 ist, auf Grund der fehlenden aromatischen Verbrückung der beiden bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin-Einheiten, der photochemische Einfluss auf die Zerfallsreaktion des Peroxo-Komplexes von N5' vernachlässigbar. Dies soll im folgenden auch noch anhand von Abb. 4-33 aufgezeigt werden.

Serie	Modell	Temperaturbereich [°C]	k_1	k_{-1}	k_2	k_3
N5'A	1	-90	variabel			
N5'A	2	-80 bis -50.1	variabel		fix	
N5'A	3	-40.1 bis 10 ^d	variabel	fix	variabel	
N5'B	1	-90	variabel			
N5'B	2	-80 bis -50	variabel		fix	
N5'B	3	-40 bis 10 ^d	variabel	fix	variabel	
N5'C	1	-89.7	variabel			
N5'C	2	-80.1 bis -50.1	variabel		fix	
N5'C	3	-40.1 bis 4.9 ^d	variabel	fix	variabel	
N5'D	2	-90.2 bis -35.2	variabel		fix	
N5'D	3	-30.1 bis -25.1	variabel	fix	variabel	
N5'D	4	-20.2 bis 9.9 ^d	variabel	fix	variabel	fix

Modell 1: $A + B \xrightarrow{k_1} C$	Modell 2: $A + B \xrightarrow{k_1} C \xrightarrow{k_2} D$
Modell 3: $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C \xrightarrow{k_2} D$	Modell 4: $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C \xrightarrow{k_2} D \xrightarrow{k_3} E$
$A = [\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{N5}')^{2+}$	$B = [\text{O}_2]$
$D = \text{Zerfallsprodukt 1}$	$E = \text{Zerfallsprodukt 2}$
$C = [\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{N5}')(\text{O}_2)]^{2+}$	

Tab. 4-5 Reaktionsmodelle und ihre gültigen Temperaturbereiche zur Repräsentation der Originaldaten im N5'-System. Die vier letzten Spalten geben Aufschluss darüber, ob die entsprechende Geschwindigkeitskonstante während der Anpassung variabel oder fix gehalten wurde.

^d Bei den Temperaturen +5 und +10°C wurden die aus den entsprechenden linearen Regressionen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} fix ins Modell zur Bestimmung von k_2 (variabel) eingesetzt und dieses in Abb. 4-59 mit "reg." gekennzeichnet. Somit liegen die ermittelten Werte für k_2 näher bei der Regressionsgeraden.

Eine durch Photochemie dominierte Reaktion wird durch eine temperaturunabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante charakterisiert. Im Temperaturbereich, welchem die k_2 -Werte für die Lineare Regression zur Bestimmung der kinetischen Parameter der Zerfallsreaktion des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes mit N5' entnommen wurden, dominiert der thermische Zerfall. Dies lässt sich sehr gut anhand des Insert zu Abb. 4-33 erkennen, welcher zwei Temperaturbereiche aufzeigt. Jener zu höheren Temperaturen hin ($T = -25$ bis $+10^\circ\text{C}$) wurde zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_2 verwendet. Zum unteren Temperaturbereich ($T > -90^\circ\text{C}$) hin, flacht sich die durch die Messpunkte gehende, gedachte Kurve zusehends ab. In diesem Bereich dominiert somit der photochemische Zerfall. Da der Temperaturbereich, aus welchem die Daten für die lineare Regression für k_2 entnommen wurden weit oberhalb des durch Photochemie dominierten Temperaturbereichs liegt und diese nicht so stark ausgeprägt ist wie im UN-System, ist es möglich, im N5'-System auch mit dem Diodenarray Zerfallsdaten zu erhalten, welche thermischer Art sind und von Photochemie weitgehend unbeeinflusst sind.

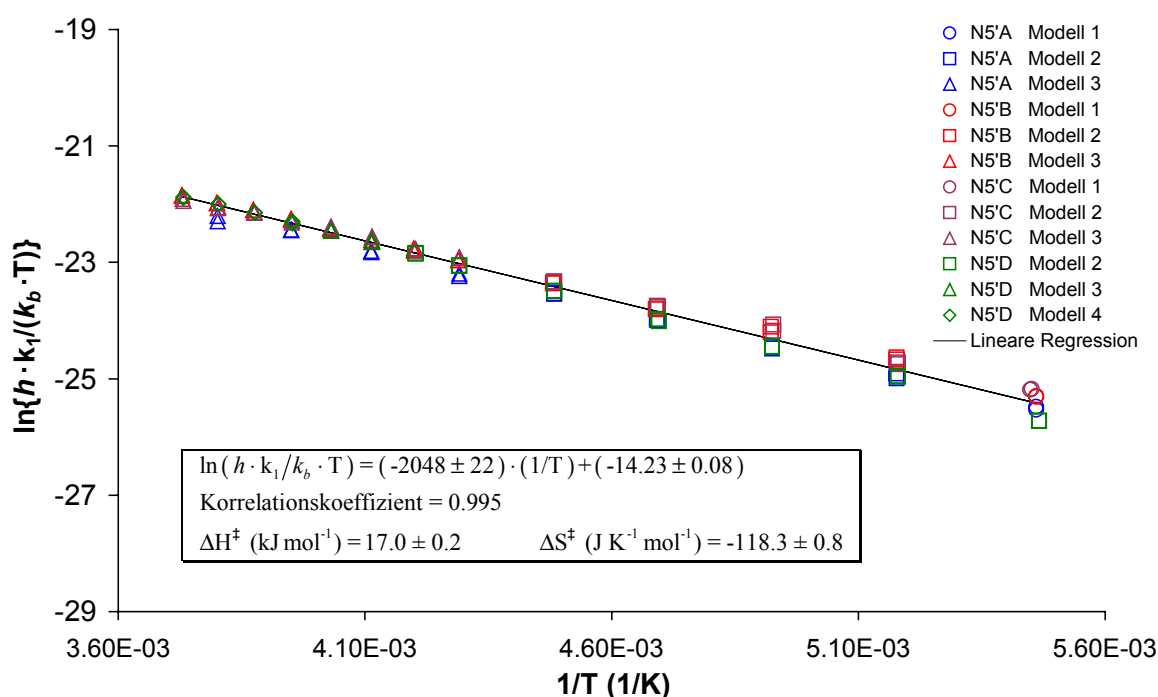


Abb. 4-31 Eyring-Plot und lineare Regression für die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Reaktion von $[\text{Cu}_2(\text{N5}')^{2+}]$ mit O_2 . Temperaturbereich von $T = -90$ bis -5°C . Einzelheiten zu den Modellen siehe Tab. 4-5.

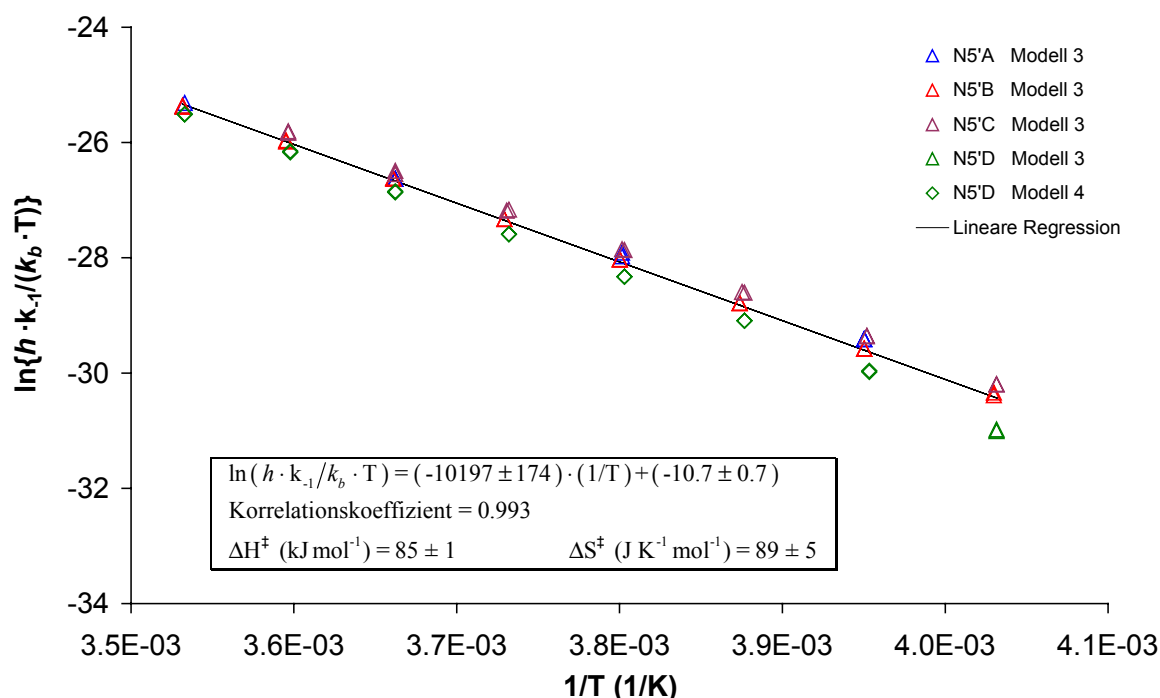


Abb. 4-32 Eyring-Plot und lineare Regression für die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Reaktion von $[\text{Cu}_2(\text{N5}')^{2+}]$ mit O_2 . Modelle siehe Tab. 4-5. Temperaturbereich von $T = -25$ bis $+10^\circ\text{C}$.

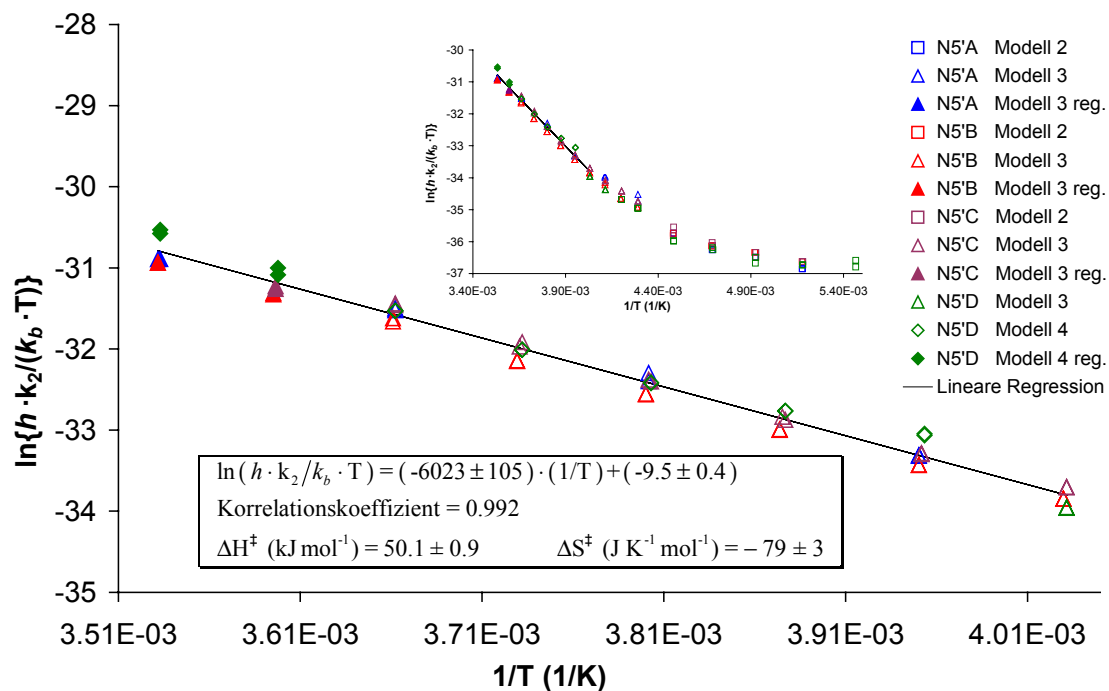


Abb. 4-33 Eyring-Plot und lineare Regression für die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Reaktion von $[\text{Cu}_2(\text{N5}')^{2+}]$ mit O_2 . Durch fixes Einsetzen der durch lineare Regression bekannten Werte von k_1 und k_1 ins Modell, konnte k_2 für die Messpunkte mit den ausgefüllten Symbolen ("reg. Modelle" für $T = +5$ und $+10^\circ\text{C}$) ermittelt werden. Der Insert zeigt den gesamten Bereich der Messdaten. Modelle siehe Tab. 4-5. Temperaturbereich von $T = -25$ bis $+10^\circ\text{C}$.

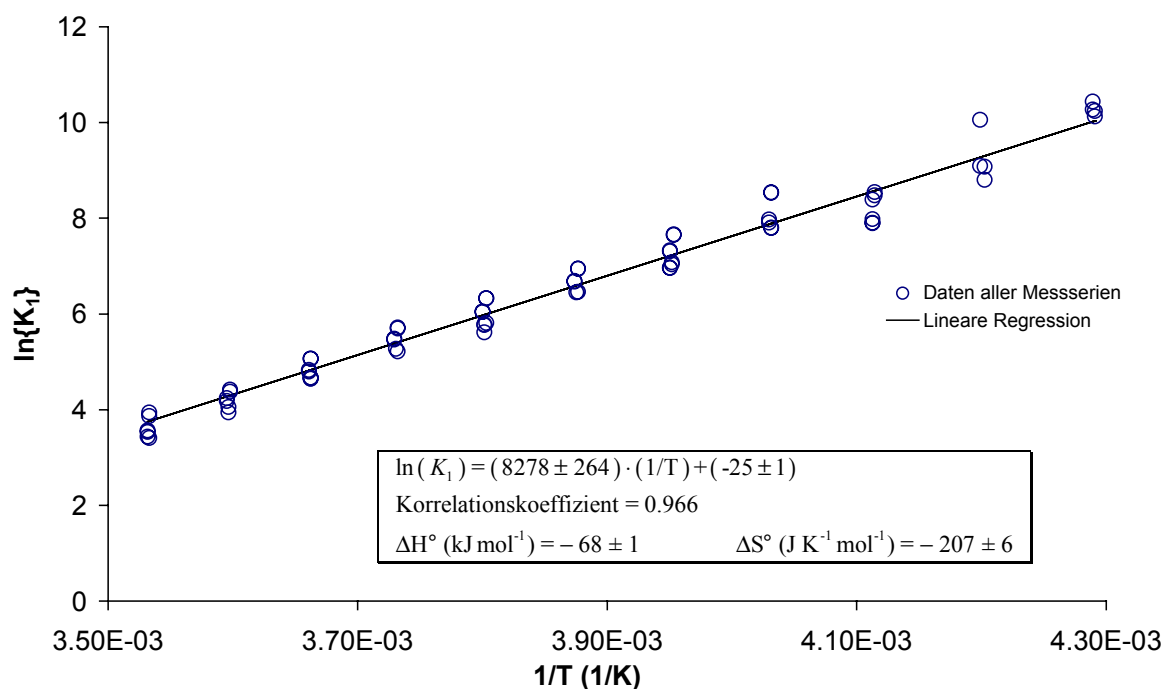


Abb. 4-34 Van't Hoff-Plot und lineare Regression für die Gleichgewichtskonstante K_1 der Reaktion von $[\text{Cu}_2(\text{N}_5')]^{2+}$ mit O_2 . Temperaturbereich von $T = -40$ bis $+10^\circ\text{C}$.

Auf Grund der eben geschilderten Beobachtungen und Feststellungen lässt sich nun mit gutem Gewissen sagen, dass die durch die Eyring-Darstellung ermittelten Werte von k_2 sicher nicht in relevanter Weise durch Photochemie beeinflusst werden.

Die Eyring- und Van't Hoff-Plots für die temperaturabhängigen Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten weisen eine gute Linearität und geringe Streuung auf. Die verschiedenen Messserien zeigen keine Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, welche auf einen falschen oder unvollständigen postulierten Reaktionsmechanismus hindeuten würde.

4.2.8 Schlussfolgerungen und Diskussion zu den Systemen UN und N5'

4.2.8.1 Einleitende Zusammenfassung

Da alle Liganden R-XYL-H, Nn, UN und N5' dieselben N-Donoratome der bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin-Einheit und somit dieselbe Koordinationssphäre besitzen, lassen sich die kinetischen und thermodynamischen Erkenntnisse aus den Stopped-flow-Messungen bestens miteinander vergleichen und der Einfluss von sterischen und elektronischen Effekten aufzeigen. Im ersten Teil der vorliegenden Dissertation wurden die Dikupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{UN})]^{2+}$ und $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{N5}')]^{2+}$, welche je zwei bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin-Einheiten, jedoch einen unterschiedlichen Brückenliganden besitzen, oxygeniert. Das UN-System enthält einen unsymmetrischen aromatischen Brückenliganden (siehe Abb. 4-1), währenddem das N5'-System einen aliphatischen Brückenliganden besitzt, dessen Ether-O-Atom nachweislich mit beiden Kupfer(I)-Ionen koordiniert (siehe Abb. 4-3). Bei beiden Systemen liess sich zeigen, dass ein side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Komplex der Zusammensetzung $[\text{Cu}_2(\text{UN-H})(\text{O}_2)]^{2+}$ resp. $[\text{Cu}_2(\text{N5}')(\text{O}_2)]^{2+}$ gebildet wird (UN-System siehe Abb. 4-15 und Abb. 4-16; N5'-System siehe Abb. 4-19, Abb. 4-20 und Abb. 4-21), welcher in einem gewissen Temperaturbereich zerfällt. Beim UN-System stellt der Zerfall eine aromatische Hydroxylierungsreaktion dar und führt zum Hydroxylierungsprodukt $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN-O})(\text{OH})]^{2+}$, welches eine starke sterische Beanspruchung aufweist (siehe Abb. 4-2). Die sog. Butterfly-Geometrie, welche ein klares Indiz eines stark deformierten $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Kerns ist, lässt sich deutlich in der Röntgenstruktur erkennen. In diesem Kapitel werden nun die Auswirkungen dieser Deformation auf die kinetischen und thermodynamischen Parameter aus Tab. 4-6 und Tab. 4-7 untersucht und Quervergleiche mit dem N5'-System sowie anderen Systemen gezogen.

Der Peroxo-Dikupfer(II)-N5'-Komplex zerfällt zu O-Dealkylierungs- und N-Dealkylierungsprodukten (siehe Abb. 4-25). Der Einfluss des koordinierenden Sauerstoff-Atoms der Brücke auf die kinetischen und thermodynamischen Parameter aus Tab. 4-6 und Tab. 4-7 wird ebenfalls aufgezeigt (siehe unten).

Für beide Systeme ist es gelungen, die Messdaten über den gesamten gemessenen Temperaturbereich hinweg, durch plausible Reaktionsmodelle zu beschreiben (UN-System siehe Tab. 4-4, N5'-System siehe Tab. 4-5), welche zu sinnvollen berechneten Spektren, Eyring- und Van't Hoff-Plots (siehe Kapitel 4.2.7), sowie mit anderen Systemen vergleichbaren kinetischen und thermodynamischen Parametern führen (siehe Tab. 4-6 und Tab. 4-7). Die Übereinstimmung zwischen Modellfunktion und Originaldaten ist bei allen Messtemperaturen, Serien und Wellenlängen gegeben.

Die Auswertung der Oxygenierungsreaktionen der Dikupfer(I)-Komplexe der beiden Ligandsysteme UN und N5' zeigte eine unterschiedlich starke Beeinflussung der Zerfallsreaktion der side-on verbrückten $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexe durch Photochemie auf. Der Zerfall des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes mit UN ist im Temperaturbereich von $T = -90$ bis -60°C stark photochemisch dominiert (siehe Abb. 4-23 und Abb. 4-26). Kann man den photochemischen Zerfall aber durch ein entsprechendes experimentelles Setup unterbinden (Singlewavelength-Gerät), so bleibt der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex mit UN bei Temperaturen von $T = -90^\circ\text{C}$ während mehreren Minuten stabil und zerfällt erst bei viel höheren Temperaturen merklich. Es ist ebenfalls gelungen, die kinetischen Parameter dieses thermisch dominierten Zerfalls (siehe Abb. 4-26) im Temperaturbereich von $T = -78$ bis -38°C zu bestimmen.

In Erinnerung an das Auftreten von photochemischen Effekten bei der Oxygenierung der Dikupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{R-XYL-H})]^{2+}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{MeO}, t\text{-Bu}, \text{F}, \text{CN}, \text{NO}_2$)^[1-3] und dem eben besprochenen UN-System lässt sich festhalten, dass man bei der Analyse von Oxygenierungsreaktionen von aromatisch verbrückten bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin-Systemen vorsichtig sein muss: Der Zerfall des entsprechenden Peroxo-Komplexes wird insbesondere bei tiefen Temperaturen sehr stark durch Photochemie beeinflusst sein. Bei Berücksichtigung vieler Messdaten aus dem Tiefsttemperaturbereich werden photochemisch dominierte Parameter erhalten. Sollen Daten eines rein thermischen Zerfalls des Peroxo-Komplexes erhalten werden, so muss zwingend auf das Singlewavelength-Experiment zurückgegriffen werden.

4.2.8.2 Spektraler Hinweis auf die Butterfly-Geometrie des $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Kerns im Peroxo-Komplex von N5'

Die Oxygenierungsreaktionen und Strukturen der dinuklearen $[\text{Cu}_2(\text{Nn})]^{2+}$ Verbindungen ($n = 3, 4$ oder 5)^[15-20] wurden bereits ausführlich studiert. Es ist daher bekannt, dass bei den side-on Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexen mit Nn, die CT-Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 360$ nm, bei Verkürzung der Alkyl-Kette und damit einhergehender stärkerer Biegung des Kerns, an Intensität verliert (N5, $\epsilon = 21400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; N4, $\epsilon = 16000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; N3, $\epsilon = 15000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Überdies treten im UV-VIS-Spektrum eines nicht planaren Peroxo-Kerns $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ zusätzliche Banden im Bereich von 423 bis 490 nm auf. Es lässt sich dabei eine Intensitätszunahme dieser Bande mit zunehmender Biegung des Kerns erkennen: N5 (423 nm, $\epsilon = 3600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), N4 (458 nm, $\epsilon = 4500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und N3 (490 nm, $\epsilon = 5300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[18, 21]. Von allen Nn ($n = 3, 4$ oder 5) Verbindungen

kommt der Kern des Peroxo-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5})(\text{O}_2)]^{2+}$ am nächsten an die Planarität heran^[21].

In der vorliegenden Arbeit konnten folgende Bandenlagen und Extinktionskoeffizienten für den Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex mit N5' ermittelt werden (siehe Kapitel 4.2.5): intensivste O_2^{2-} -Cu(II) CT-Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 361 \text{ nm}$ ($\epsilon = 14153 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), schwächere Bande bei $\lambda = 472 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3430 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sowie eine Schulter bei $\lambda \approx 570 \text{ nm}$.

An dieser Stelle rufen wir uns nochmals in Erinnerung, dass der einzige Unterschied zwischen den Dikupfer(I)-Komplexen mit N5' und N5, das Sauerstoffatom im Brückenligand $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ von N5' ist, welches mit beiden Kupfer(I)-Zentren koordiniert (Brückenligand von N5 = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Die zwei nachfolgend aufgeführten Beobachtungen sind Indiz dafür, dass der $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Kern im Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex mit N5' weitaus stärker gebogen ist als im N5-Kern und ersterer somit eine Butterfly-Geometrie besitzen muss.

Erstens ist beim Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex mit N5' der Extinktionskoeffizient der 361 nm Hauptbande mit $14153 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ beträchtlich kleiner als jener der 360 nm Hauptbande des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes mit N5 mit $21400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Somit steht eine Intensitätsabnahme dieser Bande im Vergleich zur N5 Bande, für eine stärkere Biegung des Peroxo-Komplexkerns in N5'.

Zweitens ist die, im Vergleich zum Peroxo-Dikupfer(II)-N5-Komplex (423 nm), zu höheren Wellenlängen verschobene Lage der zweiten, schwächeren Bande des Peroxo-Dikupfer(II)-N5'-Komplexes (472 nm) zu erwähnen. Sie liegt im Bereich von N4 und N3, welche beide eine Butterfly-Geometrie besitzen. Der Extinktionskoeffizient der zweiten Bande ($\lambda = 472$) des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes mit N5' ist aber mit $\epsilon = 3430 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, im Vergleich zu den anderen Extinktionskoeffizienten der zweiten Bande der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexe mit Nn, zu tief.

4.2.8.3 Die kinetischen und thermodynamische Parameter der Systeme UN und N5' im Vergleich

Mit Hilfe der linearen Regressionen aus den Eyring-Plots (siehe Kapitel 4.2.7.1 und 4.2.7.2), welche mit den entsprechenden temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten in EXCEL erstellt wurden, konnten die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger und Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger berechnet werden. Aus ihnen wiederum lassen sich, wie im theoretischen Teil beschrieben wurde, die Standardbildungsenthalpien ΔH° und Standardbildungsentropien ΔS° berechnen. Die

Standardabweichung und Parameterwerte für 183, 223 und 298 K wurden mit MATLAB-Programmen berechnet.

In Tab. 4-6 und Tab. 4-7 sind alle bekannten kinetischen und thermodynamischen Parameter aufgelistet, welche im Rahmen dieser Arbeit ermittelt werden konnten. Darüber hinaus sind auch noch Vergleichsparameter anderer Systeme mit der Quellenangabe aufgeführt. Alle diese Systeme besitzen dieselben N-Donoratome, welche Teil der zwei [2-(2-Pyridyl)ethyl]amin-Einheiten (je nach Ligand z.T. in 4-Position an den Pyridyl-Ringen substituiert \rightarrow ^RXYL) sind und über einen aliphatischen (z.T. mit einem Atom welches mit den Kupferzentren koordiniert) oder aromatischen (je nach Ligand z.T. in 5-Position substituiert) Xylyl-Ring \rightarrow R-XYL-H) Brückenliganden verbunden sind. Diese Variationen erlauben das Studium der Einflüsse von strukturellen Zwängen oder elektronischen Substituenteneffekten auf die kinetischen und thermodynamischen Parameter. In Abb. 4-35 werden die in den Tab. 4-6 und Tab. 4-7 erwähnten Liganden in Form ihrer Chem-Draw Strukturen vorgestellt. Für die UN und N5'-Liganden, wurden die zwei Liganden N5 und N(Bz) bereits in [28], als Vergleichsverbindungen herangezogen. Die drei anderen Liganden $^{\text{CH}_3}\text{XYL}$, $^{\text{MeO}}\text{XYL}$ und $^{\text{Me}_2\text{N}}\text{XYL}$ basieren auf dem H-XYL-H Modellsystem, besitzen aber nicht Substituenten am Xylyl-Ring der Brücke, sondern in 4-Position der vier Pyridyl-Ringe (4-Pyridylsubstituenten: CH_3 , MeO und Me_2N ; vgl. Abb. 4-35). Die Zahlenwerte der Oxygenierung der dinuklearen Cu(I)-Komplexe der Liganden $^{\text{MeO}}\text{XYL}$ und $^{\text{Me}_2\text{N}}\text{XYL}$ wurden bereits beschrieben^[27].

Alle eben erwähnten Liganden bilden während der Oxygenierungsreaktion, ohne spektroskopisch sichtbares Zwischenprodukt, die entsprechenden side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexe aus mit einem Maximum der Peroxo-Hauptbande bei ca. 360 nm. Die Intensität und Lage der kleineren Bande im Bereich von 430 bis 560 nm gibt Aufschluss über den Grad der Abweichung von der Planarität im Peroxo-Kern (vgl. Kapitel 4.2.8.2). Die Reaktionsmodelle aller Systeme decken sich mit jenen der UN und N5'-Systeme, welche weiter oben ausführlich vorgestellt wurden.

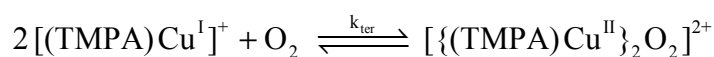
Im folgenden sollen nun die Parameter für die Tab. 4-6 und Tab. 4-7 aufgeführten Reaktionen genauer untersucht werden.

Bemerkungen und Schlussfolgerungen zur Sauerstoffbindungsreaktion k_1 :

Alle Liganden aus Tab. 4-6 weisen für die Oxygenierungsreaktion (k_1), in welcher ein Dikupfer(I)-Komplex mit einem Disauerstoffatom zu einem side-on verbrückten Dikupfer(II)-Komplex reagiert, sehr kleine positive oder sogar negative Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger für k_1 (-11.2 bis 17.0 kJ mol⁻¹) und relativ hohe negative Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger für k_1 (-118.3 bis -217 J K⁻¹ mol⁻¹) auf. Die stark negativen Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger für k_1 zeugen von grossen strukturellen Umordnungen im Übergangszustand, welche für Oxygenierungsreaktionen typisch sind^[18].

Ein anschauliches Beispiel über die Zahlenwerte der Aktivierungsparameter bei einer einzelnen Reaktion, welche eigentlich einen Mehrstufenprozess darstellt, liefert die Oxygenierungsreaktion des mononuklearen vierzähligen Kupfer(I)-TPMA-Komplexes^[29].

Bei den tiefsten Temperaturen erfolgt die Bildung des Peroxo-Komplexes $[(\text{TPMA})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2^{2+}$ über den noch sichtbaren Superoxo-Komplex $[(\text{TPMA})\text{CuO}_2]^+$. Bei höheren Temperaturen wird der Peroxo-Komplex auch noch via den Superoxo-Komplex gebildet, dieser ist jedoch nur noch in so kleinen Konzentrationen vorhanden, dass er in den Messdaten nicht mehr als signifikante farbige Species auftaucht und folgendes Reaktionsschema gilt:



Die durch k_{ter} charakterisierte Bildungsreaktion des Peroxo-Komplexes ist, in Wahrheit ein Mehrstufenprozess (genauer: Zweistufenprozess). Die Aktivierungsparameter für k_{ter} lauten^[29]: $\Delta H^\ddagger = -20$ kJ mol⁻¹ und $\Delta S^\ddagger = -201$ J K⁻¹ mol⁻¹.

Allgemein lässt sich formulieren: Besitzt eine Reaktion eine negative oder sehr kleine positive Aktivierungsentropie und eine hohe negative Aktivierungsentropie, so ist das ein Indiz dafür, dass es sich in Wirklichkeit um einen Mehrstufenprozess handelt.

Auch die durch k_1 charakterisierte Bildungsreaktion des Peroxo-Komplexes von UN bzw. N5' besitzt eine kleine positive Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und eine stark negative Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger , was Indiz dafür ist, dass $[\text{Cu}_2(\text{UN})(\text{O}_2)]^{2+}$ bzw. $[\text{Cu}_2(\text{N5}')(\text{O}_2)]^{2+}$ über ein experimentell nicht beobachtbares Zwischenprodukt gebildet wird. Dieses Zwischenprodukt befindet sich mit $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ bzw. $[\text{Cu}_2(\text{N5}')]^{2+}$ in einem schnellen vorgelagerten, links liegenden Gleichgewicht.

Auch die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger für k_1 der Bildungsreaktionen der Peroxo-Komplexe der verbleibenden Systeme aus Tab. 4-6 sind geringfügig positiv oder negativ (-11.2 bis 17.0 kJ mol⁻¹). Zusammen mit den ungünstigen, stark negativen Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger für k_1 bedeutet dies, dass auch bei diesen Oxygenierungsreaktionen, die Bildung des Peroxo-Komplexes über mehrere Schritte verläuft.

Im Vergleich der Liganden UN und H-XYL-H zeigt sich, dass die Geschwindigkeitskonstante k_1 von UN kleiner ist und die O₂-Aufnahme somit langsamer verläuft als beim H-XYL-H System. Dies ist durch die höhere Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger für k_1 von UN bedingt (höhere Starrheit des Liganden), deren nachteiligen Effekt auch die günstigere Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger für k_1 nicht wettzumachen vermag.

Da der UN-Komplex bereits wegen des verkürzten Seitenarms starr ist, verliert er bei der Peroxo-Komplexbildung nicht mehr soviel an Rotationsentropie. Energetisch gesehen ist die O₂-Aufnahme, unter Bildung eines Peroxo-Komplexes mit einem [Cu₂O₂]²⁺-Kern, aber ungünstig. Um den gebogenen Peroxo-Kern (Butterfly-Geometrie) ausbilden zu können, welcher auch in der Röntgenstrukturanalyse des Hydroxylierungsprodukts von UN nachgewiesen werden konnte^[14], muss nämlich der Kupfer-Komplex von UN "zerdrückt" werden.

Vergleicht man die Sauerstoffbindungsgeschwindigkeiten (k_1 -Werte) der Liganden H-XYL-H, ^{CH₃}XYL, ^{MeO}XYL und ^{Me₂N}XYL, so wird ein Substituenteneffekt sichtbar: Die Sauerstoffbindungsgeschwindigkeit steigt mit zunehmendem Elektronendonator-Charakter von H-XYL-H über ^{CH₃}XYL, ^{MeO}XYL zu ^{Me₂N}XYL an^[27]. Auch die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger von k_1 wird mit zunehmender Elektronendonator-Fähigkeit der Liganden kleiner und damit vorteilhafter. Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass bei der Oxygenierungsreaktion Elektronendichte vom Cu(I)-Ion zu O₂ hin verschoben wird. Elektronendonoren an den Pyridyl-Ringen machen das Cu(I)-Zentrum elektronenreicher und erleichtern damit die Abgabe von Elektronendichte an O₂.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 der Peroxo-Komplexbildung sind für das N5-System mit dem äusserst flexiblen -(CH₂)₅- Brückenliganden am grössten. Deutlich kleinere Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k_1 werden aber durch koordinierende Atome des Brückenliganden

(z.B. bei N5' oder N(Bz)) oder durch starrere aromatische Brückenliganden (z.B. CH_3XYL , UN, MeOXYL oder Me_2NXYL) verursacht.

Die Aktivierungsenthalpie für die Peroxo-Bildungsreaktion von UN ist mit $\Delta H^\ddagger = 12.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ weniger unvorteilhaft als jene von N5' mit $\Delta H^\ddagger = 17.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Umgekehrt verhält es sich bei der Aktivierungsentropie: Die Aktivierungsentropie von N5' ($\Delta S^\ddagger = -118.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ist gegenüber von UN ($\Delta S^\ddagger = -132.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) weniger unvorteilhaft. Der Peroxo-Komplex von UN wird über den gesamten Temperaturbereich von 183 bis 298 K schneller gebildet als jener von N5'. Offenbar wirkt sich somit die Koordination des Sauerstoffatoms im Brückenligand von N5' an die beiden Kupfer(I)-Zentren nachteiliger auf die Bildungsgeschwindigkeit des Peroxo-Komplexes als die ungünstige auszubildende Butterfly-Geometrie des UN-Kerns aus.

Bemerkungen und Schlussfolgerungen zur Sauerstoffbindungsreaktion k_{-1} :

Der Bruch der Cu-O Bindung im Peroxo-Komplex, mit der dadurch verbundenen Freisetzung von Disauerstoff, wird durch die Geschwindigkeitskonstante k_{-1} und die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger für k_{-1} charakterisiert. Während die Oxygenierungsreaktionen aller Liganden aus Tab. 4-6 negative oder sehr kleine positive Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger für k_1 besitzen, treten bei der Rückreaktion hohe Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger für k_{-1} auf (53 bis 85 kJ mol^{-1}).

Die O_2 -Freisetzung aus dem Peroxo-Komplex von UN weist, im Vergleich zu H-XYL-H, einen grösseren k_{-1} -Wert und eine kleinere Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger für k_{-1} auf. Dies bedeutet, dass die Cu-O-Bindung im Peroxo-Komplex von UN weniger stark ist, als in jenem von H-XYL-H. Die Ursache dafür ist im gebogenen Kern des Peroxo-Komplexes von UN (Butterfly-Geometrie) begründet, welcher eine Schwächung der Cu-O-Bindung verursacht, wodurch diese leichter gebrochen werden kann, was wiederum zu grösseren k_{-1} -Werten führt.

Elektronendonator-Substituenten an den Pyridyl-Ringen bewirken eine Verlangsamung der Rückreaktion k_{-1} und eine Erhöhung der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger für k_{-1} .

Da der Me_2N -Substituent der beste Elektronendonator ist, sollte die Cu-O-Bindung in Me_2NXYL am stärksten und somit die Rückreaktion k_{-1} am langsamsten sein. Im Widerspruch dazu steht aber der zu hohe experimentell ermittelte k_{-1} -Werte, welcher auf eine zu schnell verlaufende Rückreaktion schliessen lässt, was bedeutet, dass der Substituent Me_2N offenbar nicht soviel

Elektronendichte abgeben kann wie erwartet wurde. Genauere Ursachen hierzu sind nicht bekannt.

Ein weiterer Substituenteneffekt existiert bei den R-XYL-H Liganden (siehe [4]):

Elektronendonoren in der 5-Position erhöhen die Cu-O Bindungsstärke in $[\text{Cu}_2(\text{R-XYL-H})(\text{O}_2)]^{2+}$, führen zu höheren Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger für k_1 und erschweren damit die Sauerstoffabspaltung. Der Substituenteneffekt lässt sich möglicherweise auf die unmittelbare Nachbarschaft der elektrophilen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2^{2-}$ -Gruppe zum π -System von Xylyl und/oder die Beteiligung mehrerer Schritte (via oben beschriebenes Zwischenprodukt) und die damit verbundenen konformativen Änderungen während der Oxygenierung zurückführen. Dieser Substituenteneffekt besitzt einen grösseren Einfluss auf die Rückreaktion k_{-1} als auf die Hydroxylierungsreaktion k_2 .

Die Rückreaktion k_{-1} der beiden Systeme N5' und N5 besitzt im Vergleich zu den anderen Systemen über den ganzen Temperaturbereich hinweg kleine Geschwindigkeitskonstanten.

Bemerkungen und Schlussfolgerungen zur Zerfallsreaktion k_2 :

Die Peroxo-Komplexe, der in Abb. 4-35 aufgeführten Liganden, zerfallen in einer irreversiblen Folgereaktion (Hydroxylierung). Bei dieser Hydroxylierungsreaktion wird das Xylyl-System des Brückenliganden spezifisch in 2-Position oxygeniert, wodurch phenoxo- und hydroxoverbrückte Dikupfer(II)-Komplexe als Zerfallsprodukte entstehen.

Wie aus Tab. 4-6 ersichtlich wird, verläuft im Temperaturbereich von $T = 183$ bis 298 K der thermisch bedingte Zerfall des Peroxo-Komplexes, welcher durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 thermisch charakterisiert wird, im UN-System viel langsamer als im H-XYL-H System (z.B. bei $T = 183$ K, UN-System: k_2 thermisch $= 1.1 \cdot 10^{-5}$ vs. H-XYL-H -System: k_2 thermisch $= 3.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Wie in Kapitel 4.2.6 bereits erwähnt wurde, ist dies der Grund dafür, dass in Bench-Top Oxygenierungsreaktionen der Gruppe Karlin zwar der Peroxo-Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN})(\text{O}_2)]^{2+}$ nachgewiesen werden kann (kinetisch stabiler), dies jedoch für den Peroxo-Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{H-XYL-H})(\text{O}_2)]^{2+}$ nicht gelingt^[26].

Bei der Hydroxylierungsreaktion handelt es sich um eine elektrophile aromatische Substitutionsreaktion^[30], mit Angriff eines Elektrophils ($\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2^{2-}$ -Gruppe) am

Aromatensystem (Xylyl-Brückenligand) im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, gefolgt von einem raschen C-H Bindungsbruch. Um eine schnelle Hydroxylierungsreaktion gewährleisten zu können, müssen das Elektrophil und der Xylyl-Ring eine optimale Ausrichtung zueinander besitzen. Der durch den modifizierten Liganden UN hervorgerufene strukturelle Zwang (Butterfly-Geometrie des $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Kerns) wirkt sich negativ auf diese Orientierung aus.

Auch elektronische Einflüsse können die Elektronendichte am Xylyl-Ring selbst oder die Elektronendichte in der angreifenden elektrophilen Peroxo-Species verändern und somit eine Verlangsamung der Hydroxylierungsreaktion verursachen. Dies könnte auch für die $^{\text{MeO}}\text{XYL}$ - und $^{\text{Me}_2\text{N}}\text{XYL}$ -Systemen zutreffen, wodurch sich deren Peroxo-Komplexe in Karlins Bench-Top Oxygenierungsreaktionen, bei -80°C in CH_2Cl_2 ebenfalls detektieren lassen^[27].

Es bleibt nachzutragen, dass - solange Photochemie ausgeschlossen werden kann - der Peroxo-Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN})(\text{O}_2)]^{2+}$ bei -80°C in CH_2Cl_2 , ohne Intensitätsabnahme, während über einer Stunde lang stabil ist (Bench-Top Oxygenierung)^[27]. Bei höheren Temperaturen zerfällt der Peroxo-Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN})(\text{O}_2)]^{2+}$ auch thermisch zum phenoxo- und hydroxoverbrückten Hydroxylierungsprodukt $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN}-\text{O})(\text{OH})]^{2+}$.

Während die Peroxo-Komplexe der Systeme mit einem aromatischen Brückenliganden einer Hydroxylierungsreaktion unterworfen sind, welche phenoxo- und hydroxoverbrückte Hydroxylierungsprodukte liefert (siehe Abb. 4-7), zerfällt der Peroxo-Komplex von N5' nachweislich zu O-Dealkylierungs- und N-Dealkylierungsprodukten (siehe Abb. 4-25)^[22]. Die Zerfallsreaktionen der beiden Peroxo-Komplexe von N5 und N5' (z.B. für $T = 223\text{ K}$: $k_2 = 1 \cdot 10^{-3}$ und $6.4 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$) laufen im ganzen Temperaturbereich sehr viel langsamer ab, als jene der anderen Peroxo-Komplexe. Die Zerfallsreaktion von N5 weist auf Grund des grösseren ΔH^\ddagger -Wertes für k_2 ($\Delta H^\ddagger = 57\text{ kJ mol}^{-1}$) eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 auf als jene in N5' ($\Delta H^\ddagger = 50\text{ kJ mol}^{-1}$).

Der thermische Zerfall des Peroxo-Komplexes von N5' ist langsamer als jener von UN ($T = 223\text{ K}$: $k_2 = 1.04 \cdot 10^{-2}\text{ s}^{-1}$).

Der Zerfall des Peroxo-Komplexes von N5' mit dem aliphatischen Brückenligand wird nur geringfügig durch Photochemie beschleunigt, was sich nur gerade bei den tiefsten Temperaturen bemerkbar macht (vgl. Abb. 4-24).

Im Gegensatz dazu, wird der Zerfall von Peroxo-Komplexen mit aromatischen Brückenliganden, bei sehr tiefen Messtemperaturen, stark durch Photochemie beschleunigt. Es entstehen dabei aber dieselben Hydroxylierungsprodukte wie beim rein thermischen Zerfall.

Für den Peroxo-Dikupfer(II)-UN-Komplex konnten sowohl thermische, als auch photochemisch dominierte Zerfallsdaten gesammelt werden.

In Systemen deren Pyridyl-Ringe Substituenten besitzen, welche als Elektronendonoren fungieren, lässt sich eine Verlangsamung der Hydroxylierungsreaktion gegenüber dem H-XYL-H System feststellen (z.B. bei 183K: $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ für $^{\text{Me}_2\text{N}}$ XYL oder $7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ für $^{\text{CH}_3}$ XYL vs. $3.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ für H-XYL-H). Starke Elektronendonoren sind nämlich in der Lage dem Peroxo-Kern mehr Elektronendichte liefern zu können und verringern seine Elektrophilie und somit sein Bestreben nach einem elektrophilen Angriff auf den Xylyl-Ring.

Somit müsste die Peroxo-Gruppe des UN-Systems, welches keine solchen Substituenten besitzt, stark elektrophil sein und dadurch die Hydroxylierungsreaktion rasch ablaufen. Dem ist aber nicht so: Die starre Struktur des Peroxo-Komplexes von UN und die schlechtere Ausrichtung von Elektrophil und Xylyl-Ring tragen schlussendlich dazu bei, dass die thermische Hydroxylierungsreaktion noch langsamer als im $^{\text{Me}_2\text{N}}$ XYL System verläuft ($1.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ für UN).

Gemäss [1] existiert auch bei den R-XYL-H Liganden ein Substituenteneffekt: Elektronenziehende Substituenten machen den Xylyl-Ring weniger attraktiv für einen elektrophilen Angriff durch die Peroxo-Gruppe. Beim Vorhandensein solcher Substituenten werden somit die k_2 Werte kleiner bei gleichzeitigem Anstieg der Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger für k_2 .

Bemerkungen und Schlussfolgerungen zur Stabilitätskonstante des Peroxo-Komplexes K_1 sowie zur Reaktionsenthalpie ΔH° und Reaktionsentropie ΔS° :

Interessant ist auch der Vergleich der Reaktionsenthalpien der Oxygenierungsreaktion ΔH° der Systeme UN, H-XYL-H, N5' und N5. Während UN mit $\Delta H^\circ = -55 \text{ kJ mol}^{-1}$ die kleinste negative Reaktionsenthalpie besitzt, weist N5 mit $\Delta H^\circ = -81 \text{ kJ mol}^{-1}$ und dem praktisch planaren $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Kern, die grösste negative Reaktionsenthalpie auf. Alle Reaktionsenthalpien

sind von beträchtlicher Grösse. Die Reihenfolge geordnet nach abnehmend negativen Reaktionsenthalpien lautet: $N5 > N5' > H\text{-XYL-H} > UN$. Möglicherweise widerspiegelt diese Reihe sterische Hinderungen oder Spannungen, welche bei der O_2 -Aufnahme eine Rolle spielen. Im Gegensatz zum $N5$ Liganden, welcher mit $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ einen flexiblen Brückenliganden besitzt der die beiden $[2\text{-(2-Pyridyl)ethyl}]$ amin-Einheit miteinander verbindet, besitzt der $H\text{-XYL-H}$ Ligand, mit seinem Xylyl-Ring, einen weitaus voluminöseren und sperrigeren Brückenliganden. Zusätzlich zum voluminösen Brückenliganden besitzt der Peroxo-Komplex von UN die energetisch ungünstige Butterfly-Geometrie.

Die Oxygenierung des Dikupfer(I)- $N5$ -Komplexes bringt den Peroxo-Komplex mit der grössten Stabilitätskonstante K_1 über den ganzen Temperaturbereich hinweg hervor. Auch diese Tatsache lässt sich darauf zurückführen, dass der $N5$ -Ligand den längsten und flexibelsten aliphatischen Brückenliganden besitzt, welcher die Ausbildung eines praktisch planaren $[\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ -Kerns ermöglicht.

Auch die weniger negativen ΔH° -Werte der ^RXYL -Liganden im Vergleich zum $N5$ -Liganden rühren von den voluminöseren aromatischen Brückenliganden her, welche die Sauerstoffaufnahme und Bildung des Peroxo-Komplexes erschweren.

Im Vergleich zum flexiblen Dikupfer(I)- $N5$ -Komplex, ist die Struktur des Dikupfer(I)- $N5'$ -Komplexes, auf Grund der mittels Röntgenstruktur^[22] nachgewiesenen Koordination des O-Atoms der Brücke (siehe Abb. 4-3), starrer. Überdies wird den Systemen mit einem koordinierenden Atom im Brückenligand ($N5'$ und $N(\text{Bz})$) auch eine Stabilisierung der Dikupfer(I)-Komplexe (Edukte) zugeschrieben. Diese zusätzliche Koordination könnte die Ursache für die leicht ungünstigeren Werte der Reaktionsenthalpien der Systeme $N5'$ und $N(\text{Bz})$, sowie deren geringere thermodynamische Stabilität (vgl. K_1 in Tab. 4-7), sein.

Der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex des $N5'$ -Systems, welcher mit dem koordinierenden Sauerstoffatom des Brückenliganden nur einen negativen Faktor aufweist, besitzt im Vergleich zum Peroxo-Dikupfer(II)- UN -Komplex, mit seinen zwei negativen Faktoren (voluminöser Brückenligand, Butterfly-Geometrie), eine grössere Stabilität im ganzen Temperaturbereich. Bei einer Temperatur von 223 K ist der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex mit $N5'$ ($K_1 = 1.1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$) um einen Faktor 275 stabiler als jener mit UN ($K_1 = 4.0 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$). Die grössere Stabilität des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes mit $N5'$ gegenüber jenem mit UN , wurde bereits bei der

Aufnahme der Spektren festgestellt, wo der Peroxo-Komplex mit N5' noch bei +10°C, jener mit UN jedoch nur bis -38°C beobachtet werden konnte (siehe Tab. 4-4 und Tab. 4-5).

Die thermodynamische Stabilität der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexe mit N5' und $^{Me_2N}XYL$ ist über den ganzen Temperaturbereich von 183 bis 298 K hinweg ähnlich. Interessanterweise erfolgt in N5' die Bildung des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes bei 183 K in einer über 2 Grössenordnungen langsameren Reaktion k_1 . Auch die Rückreaktion k_{-1} bei 183 K läuft mit einem Faktor 300 langsamer ab. Der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex mit $^{Me_2N}XYL$ zerfällt bei 183 K hingegen um einen Faktor 15 schneller als jener mit N5'.

Es lässt sich für alle in Abb. 4-35 aufgeführten Systeme festhalten, dass auf Grund der thermodynamischen Daten in Tab. 4-7 (ΔH° und ΔS° -Werte), die Bindung von Disauerstoff und die Stabilität der dabei gebildeten Peroxo-Komplexe klar enthalpisch bedingt ist ($\Delta H^\circ = -43$ bis -81 kJ mol^{-1}). Eine starke Bindung von O_2 erfolgt vor allem bei tiefen Temperaturen. Auf Grund der ungünstigen, stark negativen Entropien ($\Delta S^\circ = -117$ bis $-238 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ist die Stabilität der Peroxo-Komplexe bei Raumtemperatur sehr gering.

Zusammenfassend lässt sich festhalten:

Für die Peroxo-Bildungsreaktion k_1 gilt:

- Die Zahlenwerte von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger für k_1 lassen vermuten, dass die Peroxo-Komplexe $[Cu_2(UN)(O_2)]^{2+}$ bzw. $[Cu_2(N5')(O_2)]^{2+}$ über ein experimentell nicht beobachtbares Zwischenprodukt gebildet werden, welches sich mit $[Cu_2(UN)]^{2+}$ bzw. $[Cu_2(N5')]^{2+}$ in einem schnellen vorgelagerten, links liegenden Gleichgewicht befindet.
- Sterische Hinderungen und Zwänge erhöhen die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger für k_1 , was sich in niedrigeren k_1 -Werten und somit einer langsameren Bildung des Peroxo-Komplexes niederschlägt. Nachteilhaft wirken sich dabei grosse aromatische Brückenliganden (z.B. jener des UN-Systems) aus oder Brückenliganden mit Atomen, welche an die Kupfer(I)-Zentren koordinieren (z.B. das koordinierende Sauerstoff-Atom des N5'-Brückenliganden).
- Substituenten an den Pyridyl-Ringen welche als Elektronendonoren fungieren, erhöhen die Cu-O-Bindungsstärke, führen zu niedrigeren, vorteilhafteren Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger für k_1 und grösseren k_1 -Werten.

Für die Rückreaktion k_{-1} gilt:

- Sterische Zwänge können bewirken, dass die Cu-O-Bindung eine reduzierte Stabilität aufweist und führen somit zu einer kleineren Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger für k_{-1} sowie zu einem grösseren k_{-1} -Wert. Der Peroxo-Komplex zerfällt deshalb wieder schneller in die Edukte. Die Cu-O-Bindung z.B. beim UN-System ist schwächer als jene im H-XYL-H-System. Dies beruht auf dem sterischen Zwang durch den verkürzten Brückenliganden im UN-System, welcher zu einem stark gebogenen Peroxo-Kern führt.
- Substituenten an den Pyridyl-Ringen und am Xylyl-Ring, welche als Elektronendonoren fungieren, erhöhen die Cu-O-Bindungsstärke, führen zu höheren Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger für k_{-1} und kleineren k_{-1} -Werten.

Für die Zerfallsreaktion k_2 gilt:

- Starke Elektronendonoren an den Pyridyl-Ringen schwächen die Elektrophilie des Peroxo-Kerns ab und verlangsamen dadurch die Hydroxylierungsreaktion (kleinere k_2 -Werte).
- Starke elektronenziehende Gruppen am Xylyl-Ring machen diesen für einen elektrophilen Angriff weniger attraktiv und verlangsamen dadurch die Hydroxylierungsreaktion (kleinere k_2 -Werte).
- Sterischer Zwang im Peroxo-Komplex (z.B. Butterfly-Geometrie des Peroxo-Kerns) hat eine nicht optimale Anordnung der angreifenden Peroxo-Gruppe gegenüber dem Xylyl-Ring zur Folge und verlangsamt dadurch die Zerfallsreaktion (kleinere k_2 -Werte).
- Bei tiefen Temperaturen ist ein Einfluss von Photochemie auf die Zerfallsreaktion sichtbar, wobei der Zerfall des Peroxo-Komplexes von UN durch Photochemie drastisch beschleunigt wird, jener des Peroxokomplexes von N5' hingegen nur unwesentlich.

Für die Stabilitätskonstante des Peroxo-Komplexes K_1 sowie die Reaktionsenthalpie ΔH° und die Reaktionsentropie ΔS° gelten:

- Die Bindung von Disauerstoff und die grosse thermodynamische Stabilität der dabei gebildeten Peroxo-Komplexe bei tiefen Temperaturen ist enthalpisch bedingt. Raumtemperaturstabilität der Peroxo-Komplexe ist auf Grund der stark negativen Entropien ΔS° nicht gegeben.

Parameter	UN ^[28]	N5 ^[28]	H-XYL-H ^[1]	N5 ^[18, 28]	CH ₃ XYL ^[28]	MeOXYL ^[27]	Me ₂ N XYL ^[27]	N(Bz) ^[28]
<i>k</i>₁ (M⁻¹s⁻¹)								
183 K	(1.38 ± 0.02) · 10 ²	(3.46 ± 0.09) · 10 ¹	(3.85 ± 0.05) · 10 ²	(2.8 ± 0.3) · 10 ⁴	(2.7 ± 0.2) · 10 ²	(6.9 ± 0.2) · 10 ²	6.3 ± 0.2 · 10 ³	(1.0 ± 0.03) · 10 ¹
223 K	(7.23 ± 0.07) · 10 ²	(3.14 ± 0.04) · 10 ²	(1.24 ± 0.01) · 10 ³	(9.0 ± 0.4) · 10 ³	(1.12 ± 0.04) · 10 ³	(1.91 ± 0.03) · 10 ³	(1.01 ± 0.01) · 10 ⁴	(8.2 ± 0.6) · 10 ¹
298 K	(5.2 ± 0.2) · 10 ³	(4.2 ± 0.1) · 10 ³	(5.1 ± 0.1) · 10 ³	(2.6 ± 0.1) · 10 ³	(6.1 ± 0.5) · 10 ³	(6.5 ± 0.3) · 10 ³	(1.84 ± 0.06) · 10 ⁴	(9 ± 2) · 10 ²
Δ <i>H</i> [‡] (kJ mol ⁻¹)	12.3 ± 0.2	17.0 ± 0.2	8.2 ± 0.1	-11.2 ± 0.5	10.3 ± 0.5	6.9 ± 0.3	2.3 ± 0.2	15.8 ± 0.8
Δ <i>S</i> [‡] (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-132.4 ± 0.8	-118.3 ± 0.8	-146 ± 1	-217 ± 2	-138 ± 2	-149 ± 1	-156 ± 1	-135 ± 4
<i>k</i>₁ (s⁻¹)								
183 K	(5.4 ± 0.9) · 10 ⁻⁴	(1.0 ± 0.4) · 10 ⁻⁷	(1.5 ± 0.4) · 10 ⁻⁵	(5 ± 3) · 10 ⁻⁷	(1.9 ± 0.6) · 10 ⁻⁴	(2.5 ± 0.7) · 10 ⁻⁶	(3 ± 1) · 10 ⁻⁵	(2.1 ± 0.3) · 10 ⁻⁵
223 K	1.79 ± 0.05	(2.8 ± 0.4) · 10 ⁻³	(7.2 ± 0.5) · 10 ⁻²	(2.3 ± 0.6) · 10 ⁻³	(1.2 ± 0.1) · 10 ⁻¹	(2.9 ± 0.3) · 10 ⁻²	(1.3 ± 0.2) · 10 ⁻¹	(2.0 ± 0.05) · 10 ⁻¹
298 K	(2.2 ± 0.5) · 10 ⁴	(3.7 ± 0.3) · 10 ²	(1.3 ± 0.2) · 10 ³	(4.2 ± 0.3) · 10 ¹	(2.3 ± 0.4) · 10 ²	(1.4 ± 0.2) · 10 ³	(2.8 ± 0.5) · 10 ³	(8 ± 1) · 10 ³
Δ <i>H</i> [‡] (kJ mol ⁻¹)	67 ± 1	85 ± 1	70 ± 1	70 ± 4	53 ± 2	78 ± 1	71 ± 2	76 ± 1
Δ <i>S</i> [‡] (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	63 ± 6	89 ± 5	50 ± 6	21 ± 15	-21 ± 7	76 ± 5	60 ± 8	84 ± 5
<i>k</i>_{2, thermisch} (s⁻¹)								
183 K	(1.1 ± 0.2) · 10 ⁻⁵	(1.4 ± 0.3) · 10 ⁻⁶	(3.4 ± 0.2) · 10 ⁻⁴	(9.4 ± 0.1) · 10 ⁻⁷	(7 ± 1) · 10 ⁻⁵	(1.5 ± 0.2) · 10 ⁻⁴	(2.1 ± 0.6) · 10 ⁻⁵	(4.5 ± 0.9) · 10 ⁻⁴
223 K	(1.04 ± 0.06) · 10 ⁻²	(6.4 ± 0.5) · 10 ⁻⁴	(1.49 ± 0.03) · 10 ⁻¹	(1.0 ± 0.6) · 10 ⁻³	(6.6 ± 0.2) · 10 ⁻²	(6.0 ± 0.2) · 10 ⁻²	(1.4 ± 0.1) · 10 ⁻²	(1.0 ± 0.07) · 10 ⁻¹
298 K	(3.1 ± 0.8) · 10 ¹	(7.6 ± 0.4) · 10 ⁻¹	(1.72 ± 0.08) · 10 ²	3.2 ± 0.5	(1.8 ± 0.2) · 10 ²	(6.1 ± 0.3) · 10 ¹	(2.6 ± 0.4) · 10 ¹	(6 ± 2) · 10 ¹
Δ <i>H</i> [‡] (kJ mol ⁻¹)	57 ± 1	50.1 ± 0.9	50 ± 1	57 ± 4	56.3 ± 0.9	48.9 ± 0.6	-54 ± 2	44 ± 2
Δ <i>S</i> [‡] (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-26 ± 6	-79 ± 3	-35 ± 2	-43 ± 15	-13 ± 4	-47 ± 2	-39 ± 7	-62 ± 8
<i>k</i>_{2, photochemisch} (s⁻¹)								
183 K	(1.37 ± 0.05) · 10 ⁻²							
223 K	(2.3 ± 0.1) · 10 ⁻²							
298 K	(4.4 ± 0.5) · 10 ⁻²							
Δ <i>H</i> [‡] (kJ mol ⁻¹)	2.7 ± 0.6							
Δ <i>S</i> [‡] (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-262 ± 3							

Die Werte von *k*_{2, photochemisch} sind sowohl Geräte- als auch Experimentespezifisch und werden nur der Vollständigkeit halber aufgeführt

Tab. 4-6 Kinetische Parameter der UN- und N5'-Systeme sowie anderer Vergleichssysteme. Alle Daten für Oxygenierungsreaktionen in CH₂Cl₂.

Parameter	UN ^[28]	N5 ^[28]	H-XYL-H ^[1]	N5 ^[18, 28]	CH ₃ XYL ^[28]	MeOXYL ^[27]	Me ₂ N XYL ^[27]	N(Bz) ^[28]
K₁ (M⁻¹)								
183 K	(2.6 ± 0.4) · 10 ⁵	(3 ± 1) · 10 ⁸	2.6 · 10 ⁷	(5 ± 3) · 10 ¹⁰	(1.5 ± 0.5) · 10 ⁶	(2.8 ± 0.8) · 10 ⁸	(3 ± 1) · 10 ⁸	(4.9 ± 0.7) · 10 ⁵
223 K	(4.0 ± 0.1) · 10 ²	(1.1 ± 0.2) · 10 ⁵	1.7 · 10 ⁴	(3.5 ± 0.9) · 10 ⁶	(9.0 ± 0.8) · 10 ³	(6.6 ± 0.6) · 10 ⁴	(7.5 ± 0.8) · 10 ⁴	(4.1 ± 0.1) · 10 ²
298 K	(2.4 ± 0.5) · 10 ⁻¹	(1.1 ± 0.1) · 10 ¹	3.9	(5.8 ± 0.5) · 10 ¹	(2.6 ± 0.5) · 10 ¹	4.5 ± 0.5	6 ± 1	(1.2 ± 0.2) · 10 ⁻¹
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-55 ± 1	-68 ± 1	-62 ± 1	-81 ± 4	-43 ± 2	-71 ± 2	-69 ± 2	-60 ± 1
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-196 ± 6	-207 ± 6	-196 ± 6	-238 ± 15	-117 ± 7	-225 ± 5	-222 ± 9	-219 ± 5

Tab. 4-7 Thermodynamische Parameter der UN und N5'-Systeme.

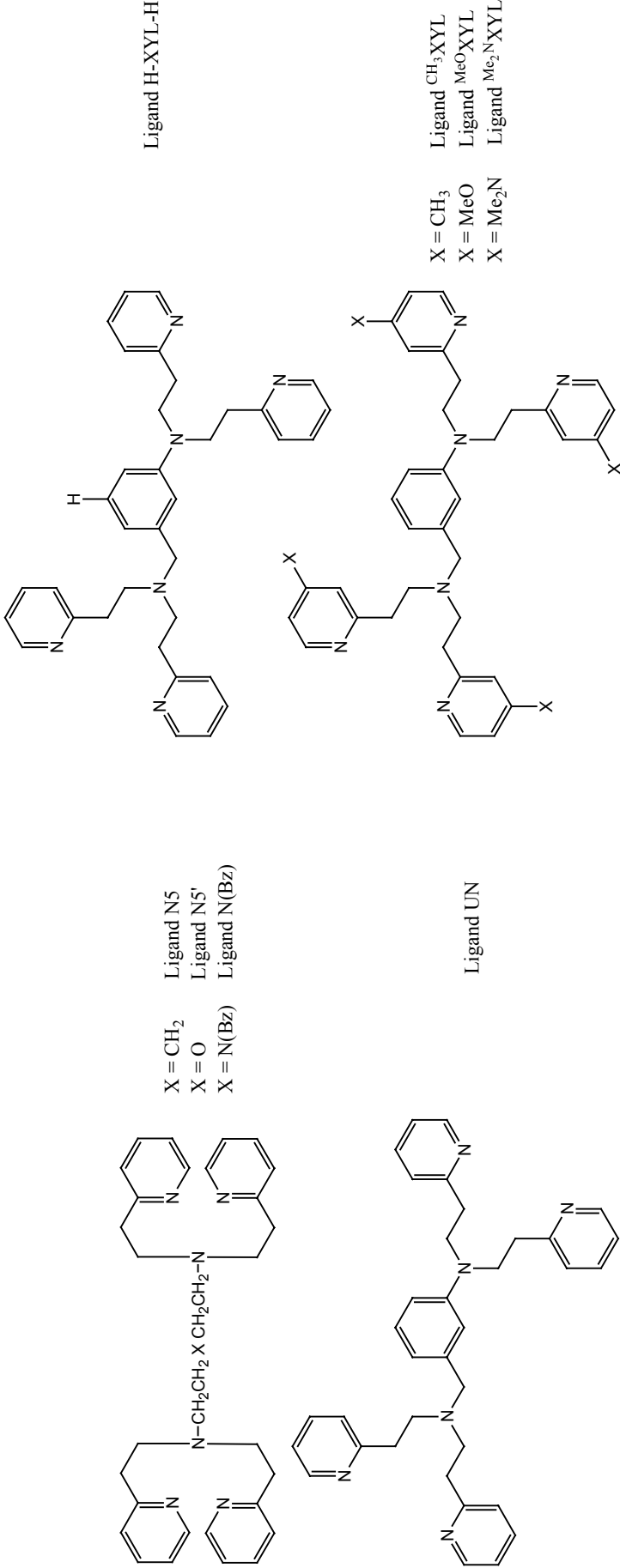


Abb. 4-35 Chem-Draw Zeichnungen der Strukturformeln der Liganden aus Tab. 4-6 und Tab. 4-7

4.3 Einflüsse auf die Oxygenierungsreaktionen im TPA- und Me₆tren-System

Ältere stopped-flow-Messungen der Arbeitsgruppe Zuberbühler, welche die Oxygenierung von Cu(I)-Komplexen von TPA (TPA = tris(2-Pyridylmethyl)amin)^[31-33] untersuchten, gaben Anlass zur Vermutung, dass der Zerfall des trans-μ-1,2-Peroxo-Komplexes $[(\text{TPA})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2^{2+}$ beschleunigt wird wenn luftgesättigte Lösungsmittel an Stelle von sauerstoffgesättigten Lösungsmitteln als Oxidationsmittel eingesetzt wurden. Da nie versucht wurde systematisch nachzuweisen, ob ein Überschuss von TPA-Cu(I)-Komplex die Zerfallsreaktion des Peroxo-Kupferkomplexes mit TPA beschleunigt, galt es dies im Rahmen der vorliegenden Dissertation nachzuholen.

Strukturell verwandt mit dem aromatischen Ligand TPA ist der aliphatische Ligand Me₆tren (Me₆tren = tris(2-Dimethylaminoethyl)amin)^[34, 35]. Beides sind tripodale vierzählige Liganden. Auch der Einfluss eines Überschusses an Cu(I)-Me₆tren-Komplex auf den Zerfall des trans-μ-1,2-Peroxo-Komplexes $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2^{2+}$ soll in diesem Kapitel genauer untersucht und das Resultat mit jenem des TPA Systems verglichen werden.

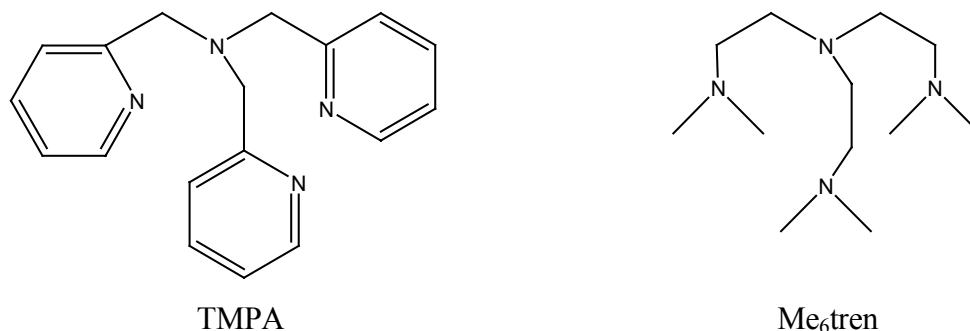


Abb. 4-36 Die tripodalen vierzähligen Liganden TPA und Me₆tren

Je nach Art des Gegenions werden die Synthese und Isolierung eines reinen Cu(I)-Me₆tren-Komplexes durch Disproportionierung in den Cu(II)-Me₆tren-Komplex und elementares Kupfer erschwert oder sogar verunmöglicht^[36]. Für Stopped-flow-Messungen kommt daher nur die in situ Herstellung einer Cu(I)-Me₆tren-Lösung in Frage. Da zu Beginn dieses Projekts in unserer Arbeitsgruppe grosse Mengen an TPA zur Verfügung standen, entschloss ich mich die Cu(I)-Komplexe $[(\text{L})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{RCN})]^+$ (L = TPA oder L = Me₆tren; R = Me vom Cu(I)-Salz $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ oder R = Et vom Lösungsmittel Propionitril) in situ durch Reaktion von L mit dem Cu(I)-Salz $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ in Propionitril herzustellen und sogleich zu

oxygenieren. Die beiden dazu benötigten Lösungen werden wie im experimentellen Teil beschrieben (Kapitel 2.5) hergestellt. Die Komplexbildungsreaktion ist viel schneller als die nachfolgende Reaktion mit Disauerstoff und läuft innerhalb der Mischzeit des stopped-flow-Instruments ab. Somit wird die Oxygenierungsreaktion des Cu(I)-Komplexes durch die Komplexbildung nicht störend beeinflusst (siehe dazu auch Kapitel 4.3.2.1).

Es bleibt einzig abzuklären, welche Auswirkungen ein Ligandüberschuss, welcher zur Bildung des Cu(I)-Komplexes eingesetzt wird, mit sich bringt. Danach kann die Frage geklärt werden, ob überschüssiger Cu(I)-TMPA-Komplex resp. Cu(I)-Me₆tren-Komplex den Zerfall des Peroxo-Kupferkomplexes mit TMPA resp. Peroxo-Kupferkomplexes mit Me₆tren zu beschleunigen vermag.

Da die Bildungsreaktionen der Peroxo-Kupferkomplexe mit TMPA und Me₆tren bereits ausführlich charakterisiert werden konnten^[31-35], wurde auf eine nochmalige zeitaufwändige Berechnung der Parameter auf Basis der neuen Messdaten dieses Kapitels verzichtet. Die Resultate werden statt dessen anhand von Extinktions-Zeit-Darstellungen präsentiert, welche dazu in der Lage sind, auf anschauliche Weise aufzuzeigen, ob ein Überschuss einer Species einen Einfluss auf die betrachtete Reaktion hat.

Der folgende kurze Überblick über die bekannten Oxygenierungsreaktionen des TMPA- und Me₆tren-Systems soll dazu dienen, Informationen über die spektroskopischen Eigenschaften der bei der Oxygenierung gebildeten Species zu vermitteln, auf welche in der anschliessenden Präsentation der Mess- und Auswertungsergebnisse zurückgegriffen wird.

4.3.1 Überblick über die Oxygenierungsreaktionen der Cu(I)-Komplexe [LCu(RCN)]⁺

Die Bildung des Peroxo-Komplexes der beiden Systeme TMPA und Me₆tren in Propionitril verläuft über die beiden Gleichungen Gl. 4-9 und Gl. 4-10^[29, 34, 35]. Ausgehend vom Cu(I)-Komplex [(L)Cu^I(RCN)]⁺ (farbig mit L = TMPA oder farblos mit L = Me₆tren) wird also zuerst der Superoxo-Komplex [(L)CuO₂]⁺ gebildet (TMPA: $\lambda_{\max} = 414 \text{ nm}$; $\epsilon = 4800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Me₆tren: $\lambda_{\max} = 412 \text{ nm}$; $\epsilon = 4800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), welcher unter Aufnahme eines weiteren Cu(I)-Komplexes zum Peroxo-Komplex [(L)Cu₂O₂]²⁺ weiterreagiert (TMPA: $\lambda_{\max} = 525 \text{ nm}$; $\epsilon = 11500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Me₆tren: $\lambda_{\max} = 547 \text{ nm}$; $\epsilon = 13500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[35, 37, 38]. Der Superoxo-Kupfer(II)-Komplex mit TMPA lässt sich in den Originalspektren im Temperaturbereich von $T = -90$ bis ca. -60°C erkennen (Me₆tren: $T = -90$ bis ca. -48°C). Die ebenerwähnten Kupfer-Sauerstoffaddukte lassen sich sowohl in den Originalspektren Abb. 4-37 und Abb. 4-38 als auch

in den berechneten Spektren Abb. 4-39 erkennen. Bei höheren Temperaturen lässt sich weder mit TMPA noch Me₆tren die Bildung eines Superoxo-Kupfer(II)-Komplexes mehr erkennen, wodurch sich Gl. 4-9 und Gl. 4-10 zu Gl. 4-12 vereinfachen.

Reaktionsmechanismus der Oxygenierung der Komplexe [(L)Cu^I(RCN)]⁺
(L = TMPA oder Me₆tren)

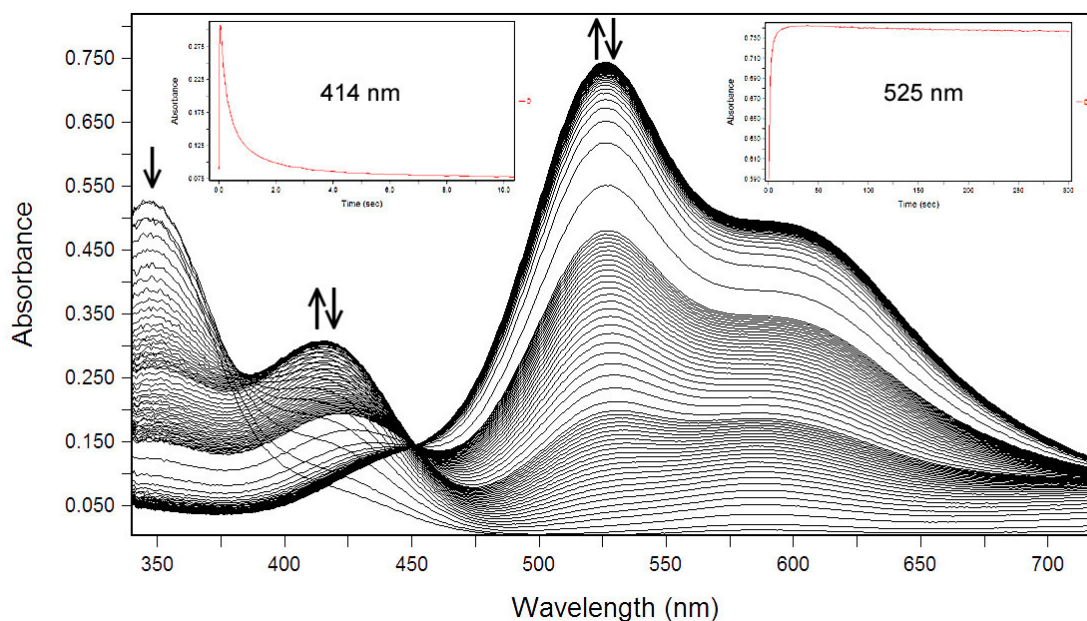
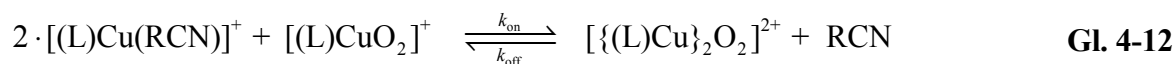
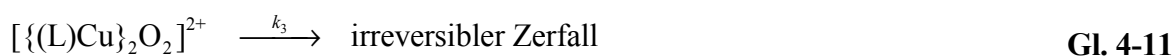
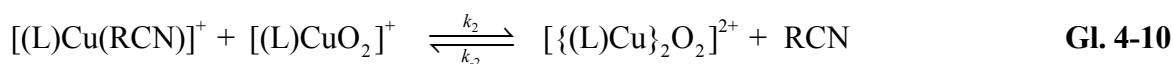
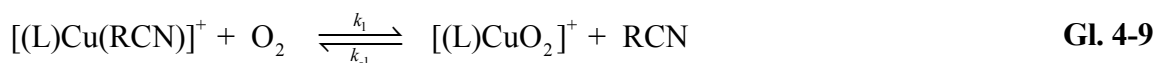


Abb. 4-37 Originalspektren der Oxygenierung des Komplexes [(TMPA)Cu(RCN)]⁺ für die Serie TMPA mit Inserts der Extinktions-Zeit-Verläufe beim Maximum der Bande des Superoxo-Komplexes [(TMPA)CuO₂]⁺ (414 nm) und beim Maximum der Bande des trans end-on Peroxo-Komplexes [{(TMPA)Cu^{II}}₂O₂]²⁺ (525 nm). *T* = -90°C; R = Me vom Cu(I)-Salz [Cu^I(CH₃CN)₄]ClO₄ oder R = Et vom Lösungsmittel Propionitril. [[Cu^I(CH₃CN)₄]⁺] = 6.2·10⁻⁴ M, [TMPA] = 6.6·10⁻⁴ M, [O₂] = 2.5·10⁻³ M. [TMPA] = 106.7% bei [[Cu^I(CH₃CN)₄]⁺] = 100%.

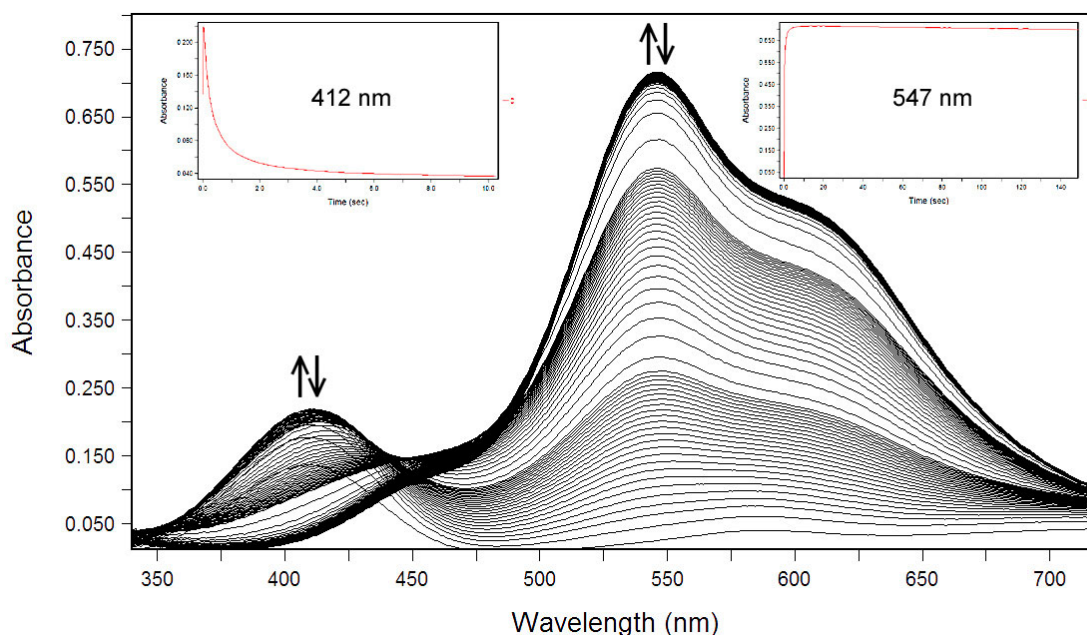


Abb. 4-38 Originalspektren der Oxygenierung des Komplexes $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cu}(\text{RCN})]^+$ für die Serie MetrC mit Inserts der Extinktions-Zeit-Verläufe beim Maximum der Bande des Superoxo-Komplexes $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{CuO}_2]^+$ (412 nm) und beim Maximum der Bande des trans end-on Peroxo-Komplexes $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{O}_2]^{2+}$ (547 nm). Der Cu(I)-Komplex $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cu}(\text{RCN})]^+$ ist farblos. Für $T = -90^\circ\text{C}$ in EtCN; R = Me vom Cu(I)-Salz $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ oder R = Et vom Lösungsmittel Propionitril. $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+ = 6.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Me}_6\text{tren}] = 6.9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. $[\text{Me}_6\text{tren}] = 102.3\%$ bei $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+ = 100\%$.

Die Standardreaktionsenthalpien ΔH° für K_1 (siehe Gl. 4-9), für die Bildung des Superoxo-Kupfer(II)-Komplexes betragen: $\Delta H^\circ(\text{Me}_6\text{tren}) = -44.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta H^\circ(\text{TMPA}) = -29.8 \text{ kJ mol}^{-1[35]}$. Die Standardreaktionsentropien ΔS° für K_1 betragen: $\Delta S^\circ(\text{Me}_6\text{tren}) = -128 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\circ(\text{TMPA}) = -108 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1[35]}$. Der Superoxo-Kupfer(II)-Komplex $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{CuO}_2]^+$ ist um rund drei Größenordnungen stabiler als der Superoxo-Kupfer(II)-Komplex $[(\text{TMPA})\text{CuO}_2]^+$. Die grössere Stabilität des Superoxo-Kupfer(II)-Komplexes mit Me_6tren beruht auf dessen sehr vorteilhaften Standardreaktionsenthalpie ΔH° für K_1 .

Die Standardreaktionsenthalpien für die Bildung des Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes ΔH° für K_2 (siehe Gl. 4-10) betragen: $\Delta H^\circ(\text{Me}_6\text{tren}) = -46.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta H^\circ(\text{TMPA}) = -47.2 \text{ kJ mol}^{-1[35]}$. Die Standardreaktionsentropien ΔS° für K_2 betragen: $\Delta S^\circ(\text{Me}_6\text{tren}) = -94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\circ(\text{TMPA}) = -89 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1[35]}$. Der Peroxo-Komplex von Me_6tren ist im Vergleich zu

jenem von TMPA geringfügig weniger stabil. Sowohl die Standardreaktionsenthalpie ΔH° für K_2 , als auch die Standardreaktionsentropie ΔS° für K_2 ist jeweils für TMPA vorteilhafter als für Me₆tren. Diese Destabilisierung ist auf die sterische Hinderung durch die voluminösen Dimethylaminogruppen von Me₆tren zurückzuführen^[39].

Sowohl im TMPA- als auch im Me₆tren-System ist bereits bei der tiefsten Temperatur von $T = -90^\circ\text{C}$ in Messungen mit Messzeiten von $t > 60$ s ein sehr langsamer Zerfall des Peroxo-Komplexes $[\{(L)\text{Cu}^{\text{II}}\}_2\text{O}_2]^{2+}$ zu erkennen, welcher mit zunehmender Temperatur schneller wird. Bisher wurde allerdings nicht versucht, diesen irreversiblen Zerfall Gl. 4-11 näher zu verstehen.

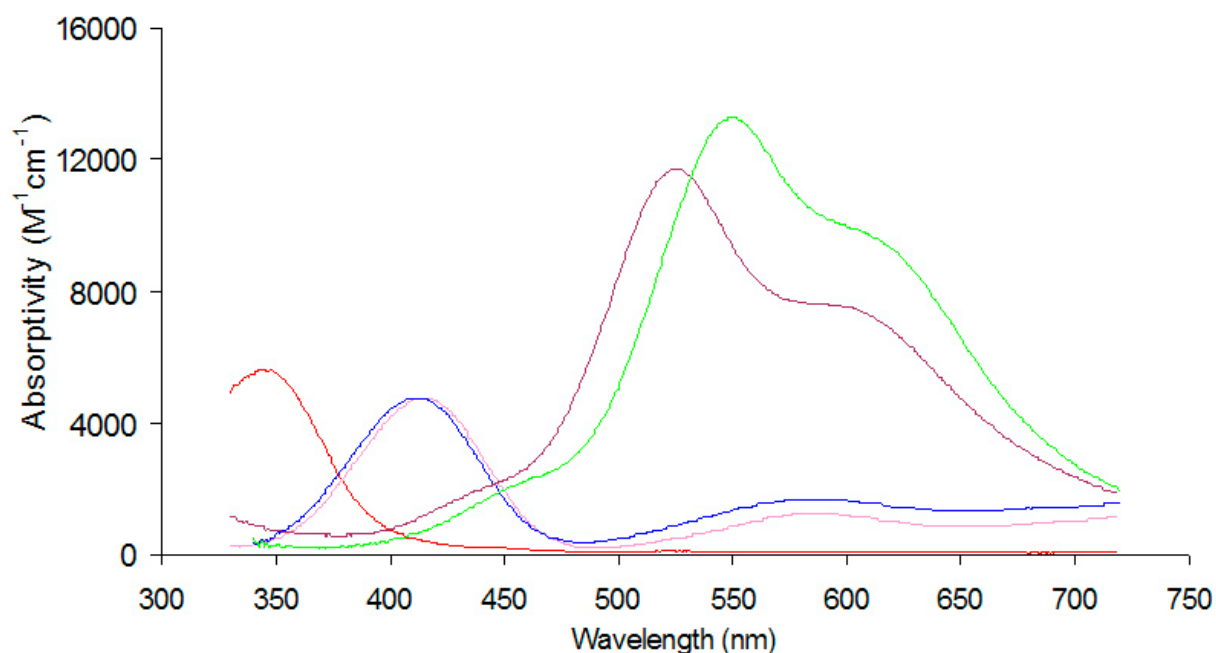


Abb. 4-39 Berechnete Spektren der Oxygenierung der Komplexe $[(\text{TMPA})\text{Cu}]^+$ und $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cu}]^+$ in ETCN. Abbildung entnommen aus [39] und nachbearbeitet.
 — = $[(\text{TMPA})\text{Cu}]^+$, — = $[(\text{TMPA})\text{CuO}_2]^+$, — = $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$
 — = $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{CuO}_2]^+$, — = $[(\text{Me}_6\text{tren})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$

4.3.2 Neue Messungen und Erkenntnisse zu den Oxygenierungsreaktionen des Cu(I)-TMPA-Komplexes und zum Zerfall des Peroxo-Kupfer(II)-TMPA-Komplexes

Für die Untersuchung des Einflusses von überschüssigem TMPA und überschüssigem Cu(I)-TMPA-Komplex auf die Bildungs- und Zerfallsreaktionen des Superoxo- und Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes mit TMPA wurden insgesamt sieben neue Messserien aufgenommen und ausgewertet (siehe Tab. 4-8 und Tab. 4-9).

Serie	Cu(I)-Salz Konz. (M) bei 22°C	Ligand Konz. (M) bei 22°C	Ligand (%)	O ₂ -Konz. (M) bei 22°C
<i>TMPA</i>	$5.401 \cdot 10^{-4}$	$5.764 \cdot 10^{-4}$	106.7	$2.200 \cdot 10^{-3}$
<i>TMPB</i>	$5.302 \cdot 10^{-4}$	$5.936 \cdot 10^{-4}$	111.9	$2.200 \cdot 10^{-3}$
<i>TMPC</i>	$5.515 \cdot 10^{-4}$	$7.070 \cdot 10^{-4}$	128.2	$2.200 \cdot 10^{-3}$
<i>TMP2C</i>	$5.561 \cdot 10^{-4}$	$7.271 \cdot 10^{-4}$	130.7	$2.200 \cdot 10^{-3}$
<i>TMPD</i>	$5.351 \cdot 10^{-4}$	$5.677 \cdot 10^{-4}$	106.1	$4.400 \cdot 10^{-3}$
<i>TMPE</i>	$5.388 \cdot 10^{-4}$	$6.197 \cdot 10^{-4}$	115.0	$4.400 \cdot 10^{-3}$
<i>TMPF</i>	$5.035 \cdot 10^{-4}$	$5.673 \cdot 10^{-4}$	112.7	$8.800 \cdot 10^{-4}$

Tab. 4-8 Konzentrationen für die Reaktion einer oxygenierten Lösung von TMPA mit einer $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ -Lösung (Ligand ist im Überschuss gegenüber der Cu(I)-Salzlösung; Konzentration der Cu(I)-Salz Lösung = 100%).

Serie	Komplex Konz. (M) bei 22°C	O ₂ -Konz. (M) bei 22°C
<i>TMPAA</i>	$4.989 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
<i>TMPAB</i>	$1.004 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Tab. 4-9 Konzentrationen für die Oxygenierung einer Lösung hergestellt aus festem Cu(I)-TMPA-Komplex $[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)$.

Die Serien TMPA bis TMPF weisen einen O₂-Überschuss gegenüber dem Cu(I)-TMPA-Komplex auf. Die Gleichgewichtskonzentration an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex ist somit klein. Die Serien TMPAA und TMPAB weisen einen Überschuss an Cu(I)-TMPA-Komplex gegenüber O₂ auf. Die Gleichgewichtskonzentration an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex ist gross. Die Serien TMPAA und TMPAB sollen dazu dienen herauszufinden, ob ein Überschuss an Cu(I)-TMPA-Komplex (gegenüber Sauerstoff) den Zerfall des Peroxo-Kupfer(II)-TMPA-Komplexes wirklich beschleunigt.

4.3.2.1 Einfluss eines Überschusses an TMPA auf die Bildung des Superoxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{CuO}_2]^+$

Als erstes wurde abgeklärt, ob ein Überschuss an TMPA einen Einfluss auf die Bildung des Superoxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{CuO}_2]^+$ hat. Dazu wurden für eine Temperatur von $T = -90^\circ\text{C}$ Extinktions-Zeit-Verläufe der Serien TMPA, TMPB und TMPC bei der Wellenlänge des Maximums der Superoxo-Komplexbande (414 nm) miteinander verglichen. In der für die drei Messungen verwendeten Zeitbasis, wurde festgelegt, dass die erste Messung der Absorption jeweils bei einer Zeit von $t = 0.0025$ s erfolgt. Der Superoxo-Komplex $[(\text{TMPA})\text{CuO}_2]^+$ weist in allen drei Serien nach $t = 0.045$ s eine maximale Extinktion von ca. 0.3 auf. Zur Erstellung der Abb. 4-40 wurden die Extinktionen der Serien so skaliert, dass der Anfangspunkt der Extinktions-Zeit-Kurve bei allen Serien bei $t = 0$ s in der linken unteren Ecke und der Endpunkt bei $t = 0.045$ s bei allen Serien in der rechten oberen Ecke der Abb. 4-40 zu liegen kommt. Die Ordinatenbeschriftung variiert somit von Serie zu Serie und ist am linken Rand für die verschiedenen Serien in unterschiedlicher Farbe wiedergegeben.

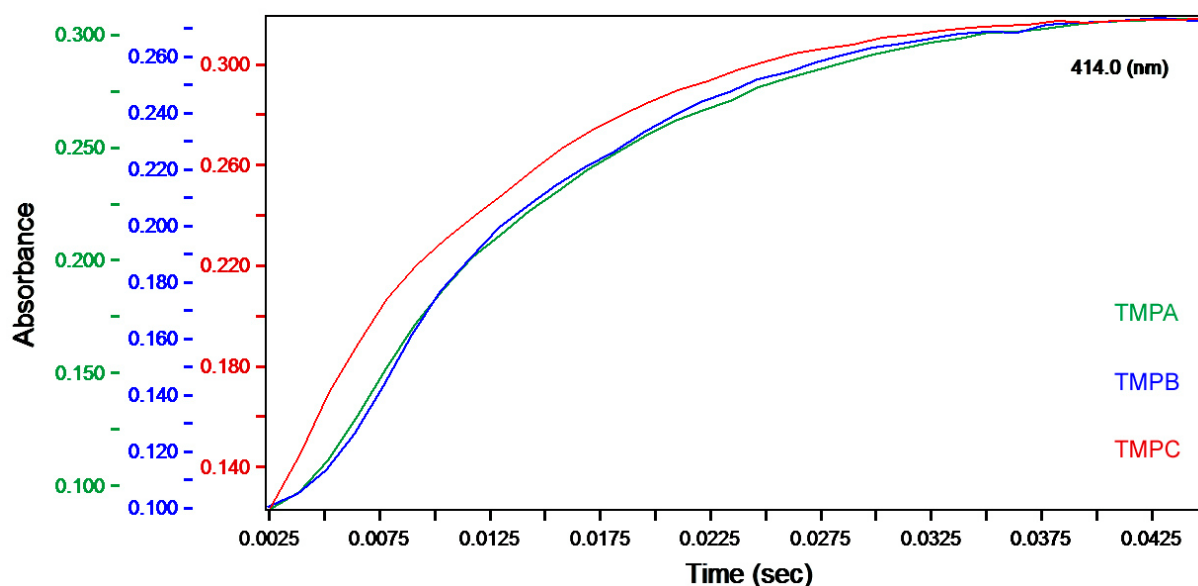


Abb. 4-40 Extinktions-Zeit-Darstellung bei der Wellenlänge des Maximums der Superoxo-Komplexbande 414 nm für eine Temperatur von $T = -90^\circ\text{C}$. Bei den Serien TMPA und TMPB lässt sich anhand der S statt C-förmigen Kurve die vorgängige Bildung des Cu(I)-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+$ erkennen, welche erst nach 0.007 s beendet ist. Bei der Serie TMPC mit einem Überschuss an TMPA von 28.2 % verläuft die Bildung des Cu(I)-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+$ so schnell, dass sie sich in dieser Abbildung nicht mehr erkennen lässt.

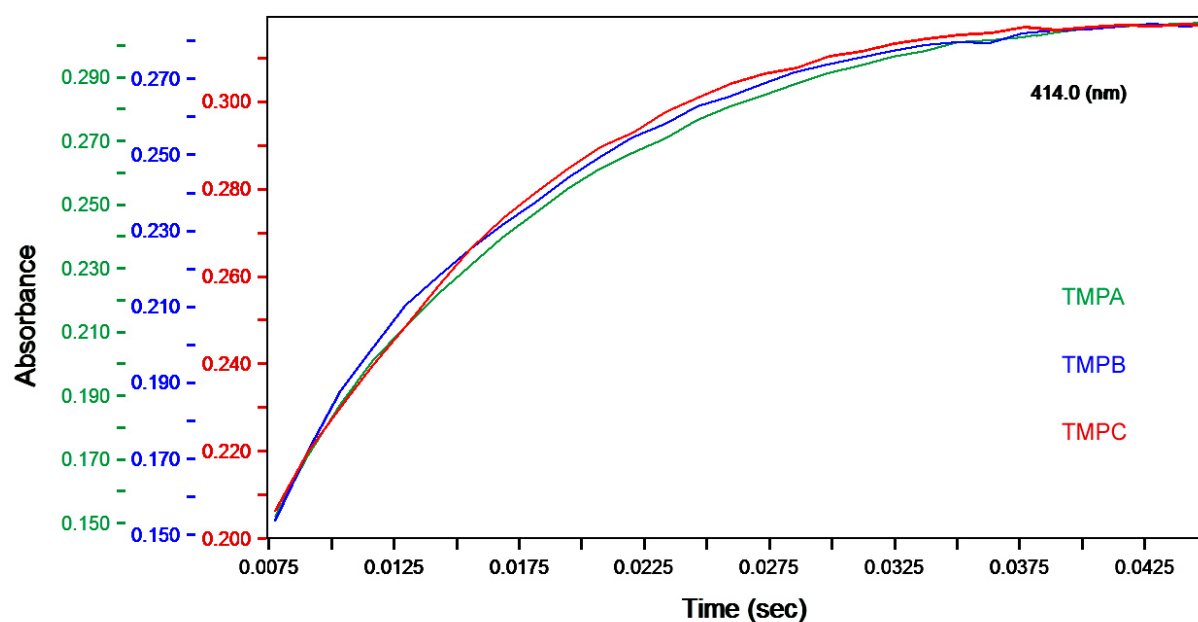


Abb. 4-41 Extinktions-Zeit-Darstellung bei der Wellenlänge des Maximums der Superoxo-Komplexbande 414 nm für die Serien TMPA, TMPB und TMPC bei $T = -90^{\circ}\text{C}$. Das Zeitfenster beginnt im Vergleich zu jenem in Abb. 4-40 erst später, wodurch die Datenpunkte aus der vorgängigen Bildung des Cu(I)-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+$ eliminiert werden konnten. Im Vergleich zu Abb. 4-40 wurde die Ordinate neu skaliert, so daß alle Kurven in der linken unteren Ecke des Fenster beginnen und in der rechten oberen Ecke enden. Die Abbildung zeigt, dass ein Überschuss an TMPA keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Bildung des Superoxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{CuO}_2]^+$ hat.

Anhand dieser Art der Darstellung lässt sich erkennen, ob die betrachtete Reaktion in allen Messserien gleich schnell ist (Kurvenverlauf deckungsgleich) oder ob sie verschieden schnell abläuft (Kurvenverlauf unterschiedlich).

Betrachtet man den Extinktions-Zeit-Verlauf der Serien TMPA, TMPB und TMPC in Abb. 4-40, so fällt auf, dass bei TMPA und TMPB die Kurve S-förmig und bei TMPC C-förmig ist. Die S-förmige Kurve in den Serien TMPA und TMPB rührt von der vorgängigen Bildung des Cu(I)-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+$ her, welche in den beiden Serien erst nach 0.007 s beendet ist. Bei der Serie TMPC (28.2% Überschuss an TMPA) mit einem viel grösseren Ligandüberschuss als in den Serien TMPA (6.7% Überschuss an TMPA) und TMPB (11.9% Überschuss an TMPA), verläuft die Bildung des Cu(I)-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+$ so rasch, dass sie in einer Zeit unter 0.0025 s abgeschlossen und somit in Abb. 4-40 nicht mehr sichtbar ist. Dass noch wenige Punkte sichtbar sind, welche von der Komplexbildungsreaktion beeinflusst werden, stellt aber absolut kein Problem für die vorliegende Analyse dar, da diese ohne weiteres aus dem Datensatz entfernt werden können. Um die drei Kurven ohne

Beeinflussung durch die vorgängige Bildung des Cu(I)-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+$ vergleichen zu können, wurde somit eine neue Abbildung erstellt, welche ein verkleinertes Zeitfenster von $t = 0.075$ bis 0.045 s enthält (siehe Abb. 4-41). In Abb. 4-41 lässt sich erkennen, dass alle drei Kurven für den Extinktions-Zeit-Verlauf praktisch deckungsgleich sind. Dies bedeutet, dass ein Überschuss an TMPA keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Bildung des Superoxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{CuO}_2]^+$ hat.

4.3.2.2 Einfluss eines Überschusses an TMPA auf den Zerfall des Superoxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{CuO}_2]^+$

Um abzuklären, ob der Überschuss an TMPA einen Einfluss auf den Zerfall des Superoxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{CuO}_2]^+$ hat, wurden für eine Temperatur von $T = -90^\circ\text{C}$ die Extinktions-Zeit-Verläufe der Serien TMPA, TMPB und TMPC bei der Wellenlänge des Maximums der Superoxo-Komplexbande (414 nm) miteinander verglichen.

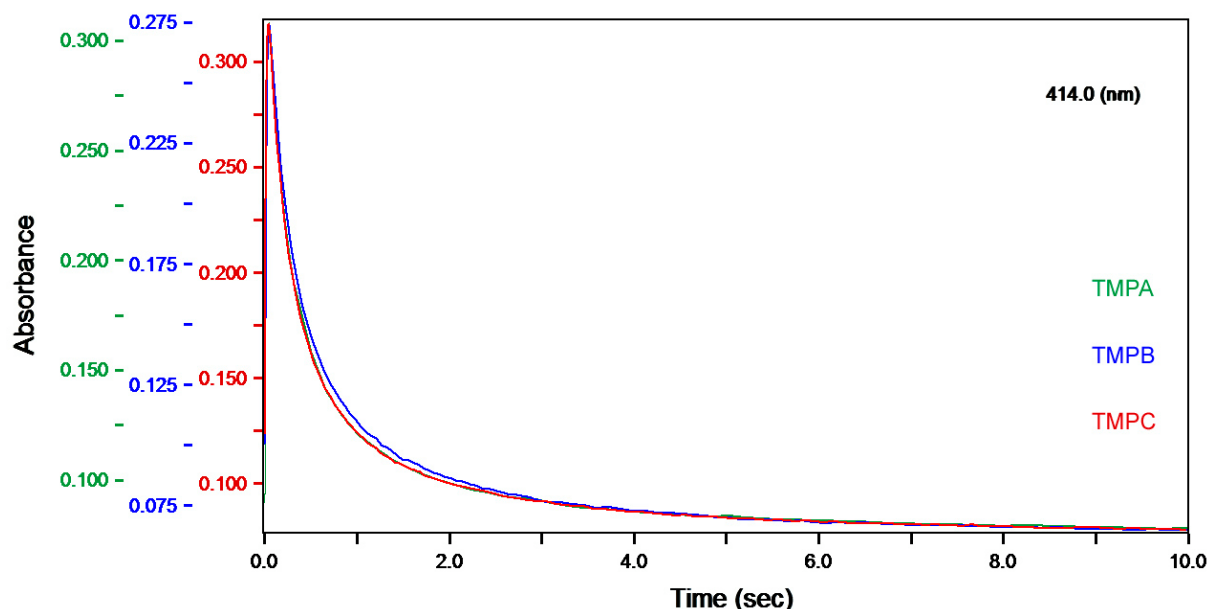


Abb. 4-42 Extinktions-Zeit-Darstellung bei der Wellenlänge des Maximums der Superoxo-Komplexbande 414 nm für die Serien TMPA, TMPB und TMPC bei $T = -90^\circ\text{C}$. Die Abbildung zeigt, dass ein Überschuss an TMPA keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Zerfalls des Superoxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{CuO}_2]^+$ hat.

Der Zerfall des Superoxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{CuO}_2]^+$ setzt bei allen Serien nach ca. $t = 0.05$ s ein. Zu diesem Zeitpunkt weisen alle Messserien eine vergleichbare Extinktion von ca. 0.3 auf. Nach ca. 10 s ändern sich die Extinktionen der drei Serien TMPA, TMPB und TMPC nicht mehr wesentlich und betragen ca. 0.075. Zur Erstellung der Abb. 4-42 wurden die Extinktionen der Serien so skaliert, dass der Anfangspunkt der Extinktions-Zeit-Kurve bei allen Serien bei $t = 0.045$ s in der linken oberen Ecke und der Endpunkt bei $t = 10$ s bei allen Serien in der rechten unteren Ecke des Fensters in Abb. 4-42 zu liegen kommt. In Abb. 4-42 lässt sich erkennen, dass alle drei Kurven für den Extinktions-Zeit-Verlauf praktisch deckungsgleich sind. Dies bedeutet, dass ein Überschuss an TMPA keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Zerfalls des Superoxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{CuO}_2]^+$ hat.

4.3.2.3 Einfluss eines Überschusses an TMPA auf die Bildung des Peroxo-Kupfer(II)-TMPA-Komplexes

Um abzuklären, ob ein Überschuss an TMPA einen Einfluss auf die Bildung des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ hat, wurden für eine Temperatur von $T = -90^\circ\text{C}$ die Extinktions-Zeit-Verläufe der Serien TMPA, TMPB und TMPC bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande (525 nm) miteinander verglichen.

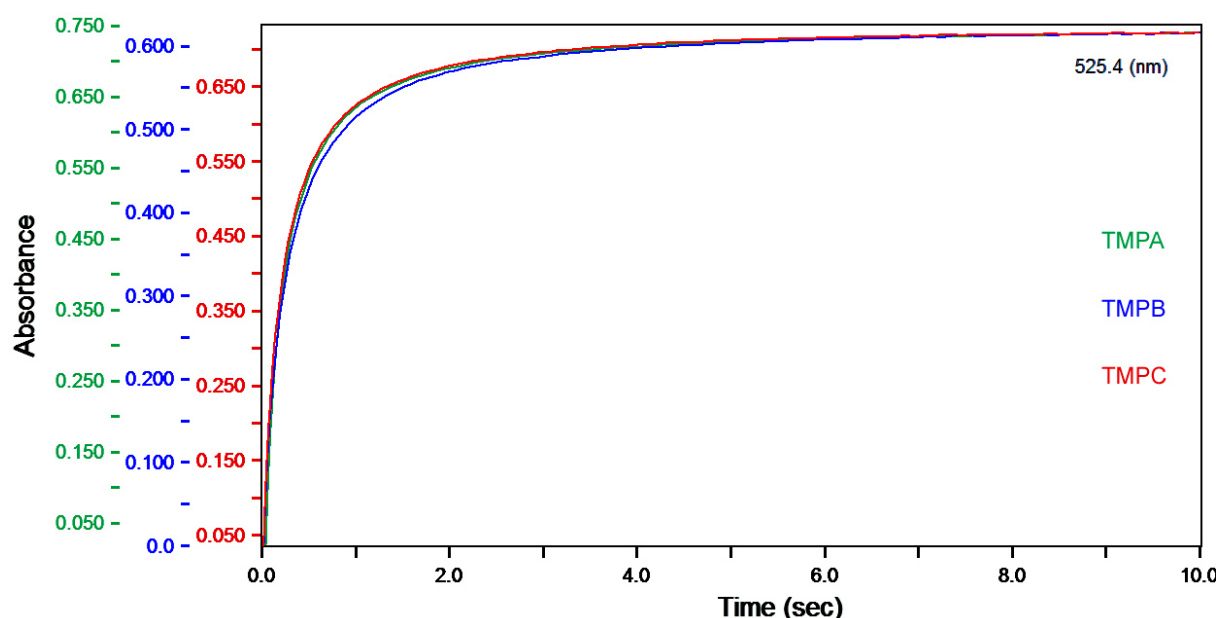


Abb. 4-43 Extinktions-Zeit-Darstellung bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande 525 nm für die Serien TMPA, TMPB und TMPC bei $T = -90^\circ\text{C}$. Die Abbildung zeigt, dass ein Überschuss an TMPA keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Bildung des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ hat.

Nach ca. 10 Sekunden liegt der Peroxo-Komplex $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ in allen drei Serien voll ausgebildet vor. Zur Erstellung der Abb. 4-43 wurden die Extinktionen der Serien so skaliert, dass der Anfangspunkt der Extinktions-Zeit-Kurve bei allen Serien bei $t = 0$ s in der linken unteren Ecke und der Endpunkt bei $t = 10$ s bei allen Serien in der rechten oberen Ecke der Abb. 4-43 zu liegen kommt. Alle drei Serien weisen untereinander sowohl bei einer Zeit von $t = 0$ s als auch nach $t = 10$ s vergleichbare Werte der Extinktionen auf.

In Abb. 4-43 lässt sich erkennen, dass alle drei Kurven für den Extinktions-Zeit-Verlauf praktisch deckungsgleich sind. Dies bedeutet, dass ein Überschuss an TMPA keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Bildung des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ hat.

4.3.2.4 Einfluss eines Überschusses an TMPA auf den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$

Im folgenden soll für eine Temperatur von $T = -27^\circ\text{C}$ anhand der Extinktions-Zeit-Verläufe der Serien TMPA, TMPB und TMP2C bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande (525 nm) untersucht werden, ob ein Überschuss an TMPA einen Einfluss auf den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ hat.

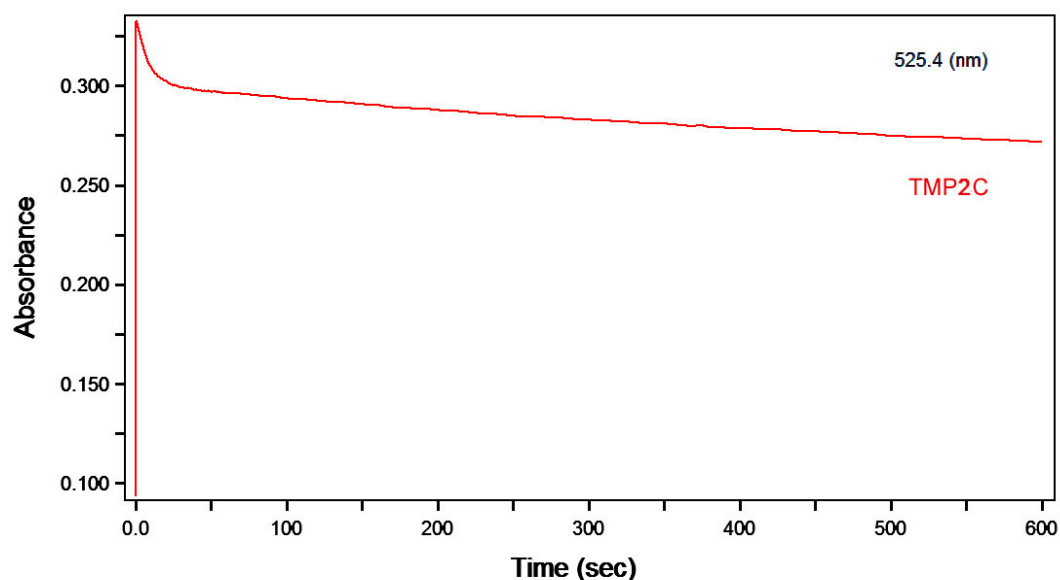


Abb. 4-44 Extinktions-Zeit-Darstellung bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande 525 nm für die Serie TMP2C bei $T = -27^\circ\text{C}$. Die Kurve zeigt die Bildung des Peroxo-Komplexes und deren Zerfall. Der Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ setzt sich aus einer schnellen Reaktion und einer sehr langsamen Reaktion zusammen.

Die Extinktions-Zeit-Darstellung bei 525 nm (Abb. 4-44) für die Serie TMP2C und eine Temperatur von $T = -27^{\circ}\text{C}$ zeigt, dass der Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ aus zwei Reaktionen besteht. Auch in der Extinktions-Zeit-Darstellung der Serien TMPA und TMPB (Abb. 4-45) lässt sich der Zerfall erkennen, welcher aus einer schnellen Reaktion und einer langsamen Reaktion (siehe auch Abb. 4-46) zusammengesetzt ist.

Anhand der Kurvenverläufe der drei Serien TMPA, TMPB und TMP2C bei $T = -27^{\circ}\text{C}$ (Abb. 4-45) sieht man, dass der erste schnelle Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$, mit grösser werdendem Überschuss an TMPA immer schneller wird. Die Geschwindigkeit des ersten schnellen Zerfalls wird also durch einen Überschuss an TMPA beeinflusst.

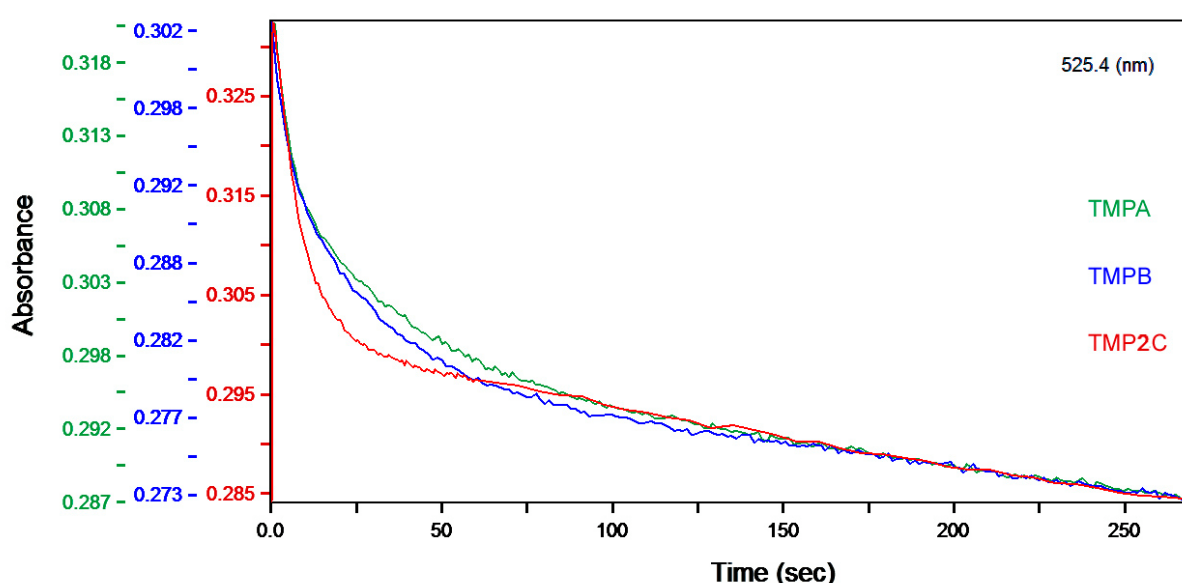


Abb. 4-45 Extinktions-Zeit-Darstellung bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande 525 nm für die Serien TMPA, TMPB und TMP2C bei $T = -27^{\circ}\text{C}$. Die Abbildung zeigt, dass die erste schnelle Zerfallsreaktion des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ durch einen Überschuss an TMPA beschleunigt wird. Auch die zweite langsame Zerfallsreaktion, welche in Abb. 4-46 genauer untersucht wird, ist sichtbar.

Der zweite, langsame Zerfall lässt sich gemäss Abb. 4-45 durch alle Messwerte mit einer Zeit von $t > 120$ s (keine Beeinflussung der Kurve durch den ersten Zerfall mehr) beschreiben. Abb. 4-44 für die Serie TMP2C zeigt, dass die Kurve der Extinktions-Zeit-Werte, selbst im grossen Zeitfenster von $t = 120$ bis $t = 600$ s, noch keine Krümmung aufweist sondern eine Gerade beschreibt. Aussagen bezüglich einer allfälligen Beeinflussung der zweiten Zerfallsreaktion durch einen Überschuss an TMPA, lassen sich anhand der Steigungen solcher Geraden für die

Serien TMPA, TMPB und TMP2C machen. Die Extinktions-Zeit-Werte dieser drei Serien wurden jeweils für ein Zeitfenster von je 150 s und eine Extinktionsdifferenz von je 0.0078 Absorptionseinheiten aufgezeichnet (siehe Abb. 4-46). Dass der zweite Zerfall sehr langsam abläuft, ist an der sehr geringen Abnahme der Extinktion innert 150 s zu erkennen. Die Steigung der Serie TMP2C ist deutlich grösser als jene der beiden Serien TMPA und TMPB und ein Indiz dafür, dass ein Überschuss an TMPA die zweite, langsame Zerfallsreaktion beschleunigt. Die beiden Serien TMPA und TMPB weisen gemäss Abb. 4-46 in etwa dieselbe Steigung auf. Wird durch einen Überschuss an TMPA wirklich die zweite Zerfallsreaktion beschleunigt, so müsste auch die Serie TMPB (Überschuss an TMPA: 11.9% siehe Tab. 4-8) im Vergleich zur Serie TMPA (Überschuss an TMPA: 6.7%) eine geringfügig grössere Steigung aufweisen. Möglicherweise ist die Differenz des Überschusses an TMPA zwischen den Serien TMPA und TMPB mit 5.2% zu gering und eine Beschleunigung der zweiten Zerfallsreaktion bei der Serie TMP2C (Überschuss an TMPA: 28.2%) wird erst durch eine Differenz von 16.3% (in Bezug auf Serie TMPB) resp. 21.5% (in Bezug auf Serie TMPA) sichtbar.

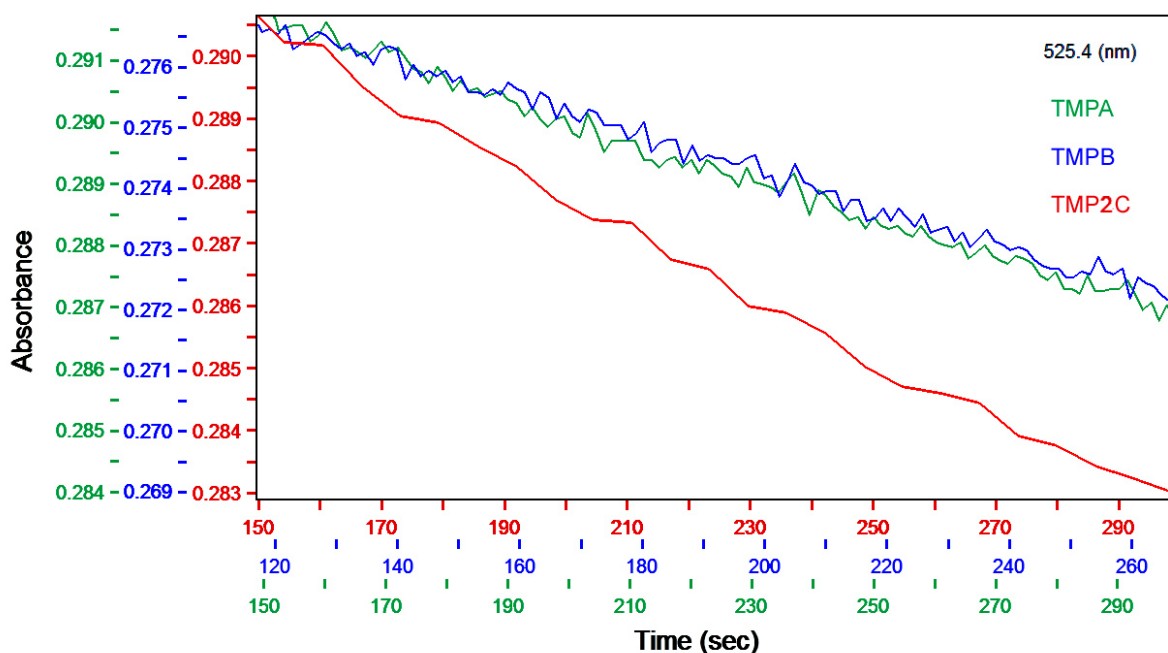
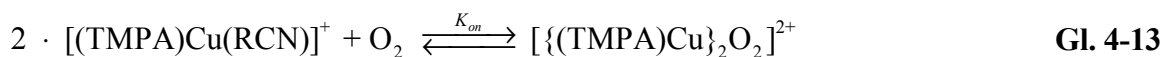


Abb. 4-46 Extinktions-Zeit-Darstellung für die langsame zweite Zerfallsreaktion bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande 525 nm für die Serien TMPA, TMPB und TMP2C bei $T = -27^{\circ}\text{C}$. Die Extinktions-Zeit-Verläufe beschreiben eine Gerade. Als Zeitfenster wurde für jede Serie $\Delta t = 150$ s und $\Delta \text{Abs} = 0.0078$ gewählt. Die Geraden für die Serien TMPA und TMPB mit nur kleinem Überschuss an TMPA weisen gleiche Steigungen auf. Eine deutlich steilere Gerade und damit eine beschleunigte zweite Zerfallsreaktion lässt sich für die Serie TMP2C mit sehr hohem Überschuss an TMPA beobachten.

4.3.2.5 Einfluss eines unterschiedlich grossen Überschusses an Disauerstoff auf den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$

Der Einfluss eines unterschiedlich grossen Überschusses an Disauerstoff auf die Zerfallsreaktion des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ soll nun anhand der beiden Serien TMPE (Sauerstoffvollsättigung) und TMPF (1/5 Sauerstoffvollsättigung) untersucht werden. Bei gleicher Totalkonzentration an Cu(I)-TMPA-Komplex gilt: Je kleiner die Totalkonzentration an Disauerstoff, desto grösser ist die Gleichgewichtskonzentration an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex. Dies soll im folgenden für das Gleichgewicht Gl. 4-13, für welches sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die Gleichgewichtskonzentration an freiem Cu(I)-Komplex $[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+$ berechnen lässt, aufgezeigt werden.



$$-R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{on}}) = \Delta H^\circ(K_1) + \Delta H^\circ(K_2) - T \cdot (\Delta S^\circ(K_1) + \Delta S^\circ(K_2)) \quad \text{Gl. 4-14}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{on} zu Gl. 4-13 lässt sich dabei exemplarisch für eine Temperatur von $T = -82^\circ\text{C}$ mit Hilfe von Gl. 4-14 und den darin vorkommenden Werten für die Standardreaktionsenthalpien und Standardreaktionsentropien für TMPA (siehe Kapitel 4.3.1 oder [35]) zu $K_{\text{on}} = 5.6 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-2}$ berechnen.

In Gl. 4-15 ist das Massenwirkungsgesetz zu Gl. 4-13 dargestellt. Die Totalkonzentrationen zur Zeit $t = 0$ für die Serie TMPE lauten:

$$\begin{aligned} [(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]_{\text{tot}, t=0}^+ &= 5.4 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ [\text{O}_2]_{\text{tot}, t=0} &= 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

Gl. 4-15

$$K_{\text{on}} = \frac{[\{(\text{TMPA})\text{Cu}\}_2\text{O}_2]^{2+}}{([(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]_{\text{tot}, t=0}^+ - 2 \cdot [\{(\text{TMPA})\text{Cu}\}_2\text{O}_2]^{2+})^2 \cdot ([\text{O}_2]_{\text{tot}, t=0} - [\{(\text{TMPA})\text{Cu}\}_2\text{O}_2]^{2+})}$$

Durch Einsetzen aller Informationen in Gl. 4-15 und Umformen erhält man eine Gleichung dritten Grades, deren einzig sinnvolle Lösung $[\{(\text{TMPA})\text{Cu}\}_2\text{O}_2]^{2+} = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ist.

Für eine Temperatur von $T = -82^\circ\text{C}$ beträgt die Menge an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex bei der Serie TMPE somit:

$$[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+ = [(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]_{\text{tot}, t=0}^+ - 2 \cdot [\{(\text{TMPA})\text{Cu}\}_2\text{O}_2]^{2+} = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

und der Prozentsatz an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex beträgt 0.02% ($100\% = [\text{O}_2]_{\text{tot}, t=0}$).

Für eine Temperatur von $T = -82^{\circ}\text{C}$ lässt sich die Menge an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex auch für die Serie TMPF ($[\text{O}_2]_{\text{tot}, t=0} = 8.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+_{\text{tot}, t=0} = 5.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) berechnen, wobei man folgenden Wert erhält: $2.7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Dies entspricht einem Prozentsatz von 0.3% ($100\% = [\text{O}_2]_{\text{tot}, t=0}$).

Das Verhältnis an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex der beiden Serien TMPF und TMPE lautet:

$$[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+_{\text{Serie F}} / [(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+_{\text{Serie E}} = 2.5$$

Falls der Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ wirklich durch freien Cu(I)-TMPA-Komplex beschleunigt würde, so sollte er bei der Serie TMPF um einen Faktor 2.5 schneller sein als bei der Serie TMPE.

Im tiefen Temperaturbereich von $T = -88$ bis -73°C ist nur eine einzige Zerfallsreaktion des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ sichtbar, welche so langsam verläuft, dass kaum eine Krümmung der Kurve sichtbar ist und die Messpunkte somit eine Gerade beschreiben (siehe Abb. 4-47).

Mit Hilfe von Gl. 4-16 lässt sich Gl. 4-20 herleiten, welche den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ bei den tiefsten Temperaturen beschreibt.

$$d [[\{ (\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}} \}_2\text{O}_2]^{2+}] / dt = -k \cdot [[\{ (\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}} \}_2\text{O}_2]^{2+}] \quad \text{Gl. 4-16}$$

Ausgehend von Gl. 4-16 gilt für eine Gerade:

$$\Delta [[\{ (\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}} \}_2\text{O}_2]^{2+}] / \Delta t = -k \cdot [[\{ (\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}} \}_2\text{O}_2]^{2+}] \quad \text{Gl. 4-17}$$

Unter Einbezug des Lambert-Beerschen Gesetzes (ϵ = Extinktionskoeffizient, d = Schichtdicke) erhält man mit Gl. 4-17:

$$\Delta [[\{ (\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}} \}_2\text{O}_2]^{2+}] = \Delta \text{Abs}(525 \text{ nm}) / (\epsilon \cdot d) \quad \text{Gl. 4-18}$$

Da O_2 im Überschuss vorhanden ist, stellt die Menge an Cu(I)-TMPA-Komplex die limitierende Grösse bei der Bildung des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ dar. Auf Grund des sehr hohen Werts der Stabilitätskonstante K_1 bei den tiefsten Temperaturen, wird dort beinahe die ganze Menge des ursprünglich vorhandenen Cu(I)-TMPA-Komplexes aus dem Cu(I)-Salz $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ in den Peroxo-Komplex $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ umgewandelt.

$$[[\{ (\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}} \}_2\text{O}_2]^{2+}] \approx [[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+]_{\text{tot}, t=0} / 2 \quad \text{Gl. 4-19}$$

Durch Verwendung der Gleichungen Gl. 4-16 bis Gl. 4-19 ergibt sich Gl. 4-20. Für die Oxygenierungsreaktionen mit TMPA wurde eine Messzelle mit einer Schichtdicke von $d = 0.2$ cm verwendet. Der Extinktionskoeffizient von TMPA bei einer Wellenlänge von 525.4 nm beträgt $\epsilon = 11500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

$$k = (-2 \cdot \Delta \text{Abs}(525 \text{ nm})) / (\Delta t \cdot \epsilon \cdot d \cdot [(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+]_{\text{tot}, t=0}) \quad \text{Gl. 4-20}$$

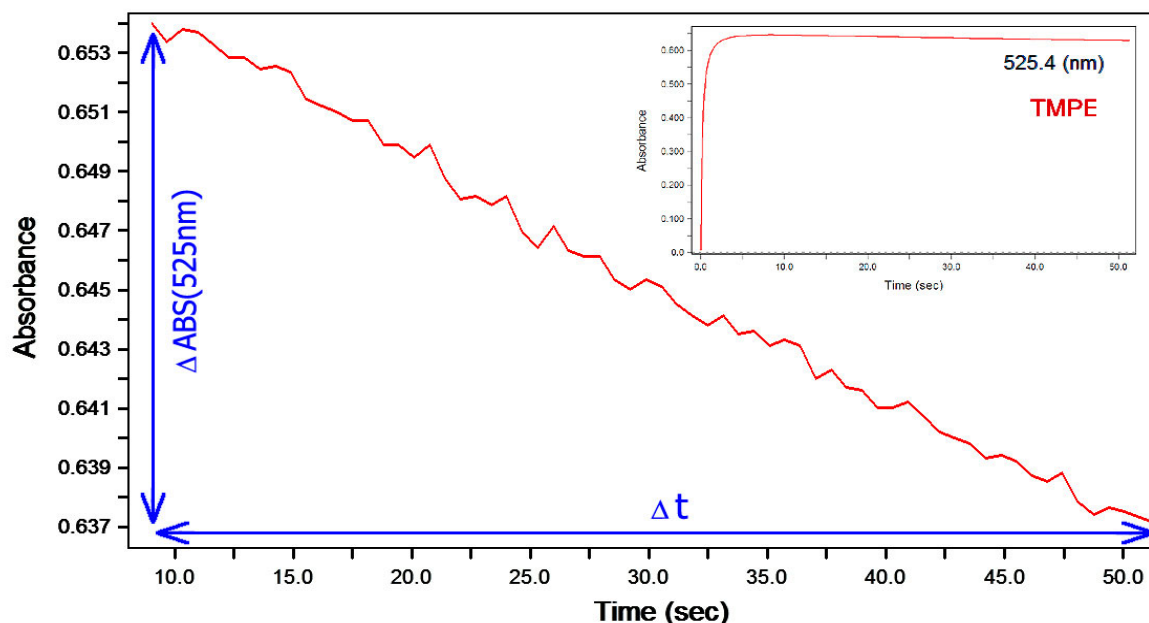


Abb. 4-47 Extinktions-Zeit-Darstellung bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande 525 nm für die Serie TMPE und eine Temperatur von $T = -88^\circ\text{C}$. Der Insert zeigt den Verlauf der Extinktion über den gesamten Zeitraum der Messung, aus welchem die Daten für den Zerfall ($t = 10 \text{ s}$ bis $t = 50 \text{ s}$) herausgeschnitten und grösser dargestellt wurden. Die zeitabhängigen Extinktionen beschreiben eine Gerade, deren Steigung mit $\Delta \text{Abs}(525 \text{ nm})$ und Δt berechnet werden kann und zur Berechnung der k -Werte gemäß Gl. 4-20 dient.

Für beide Serien TMPE ($[[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+]_{\text{tot}, t=0} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) und TMPF ($[[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+]_{\text{tot}, t=0} = 5.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) wurden die Werte für $\Delta \text{Abs}(525 \text{ nm})$ und Δt in einem Temperaturbereich von $T = -88$ bis -73°C aus den Extinktions-Zeit-Verläufen abgelesen (vgl. Abb. 4-47), in Gl. 4-20 eingesetzt und schlussendlich k_F , k_E und das Verhältnis k_F / k_E berechnet (siehe Tab. 4-10). Mit diesen Werten kann nun untersucht werden, ob sich die k -Werte der Serie TMPE (Sauerstoffvollsättigung) von jenen der Serie TMPF (1/5 Sauerstoffvollsättigung) unterscheiden.

$T (^{\circ}\text{C})$	$k_F (\text{s}^{-1})$	$k_E (\text{s}^{-1})$	k_F / k_E
-88	$6.9 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	1.81
-86	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	1.79
-84	$8.2 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	1.56
-82	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	1.52
-80	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	1.49
-73	$9.9 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	1.47

Tab. 4-10 k_E und k_F -Werte sowie Verhältnisse k_F / k_E , welche auf Basis von Gl. 4-20 mit den $\Delta \text{Abs}(525 \text{ nm})$ und Δt -Werten aus den Extinktions-Zeit-Darstellung der Serien TMPE und TMPF für den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ in einem Temperaturbereich von $T = -88$ bis -73°C berechnet werden konnten.

Falls das Geschwindigkeitsgesetz des Zerfalls des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ erster Ordnung bezüglich dem freien Cu(I)-TMPA-Komplex ist, würde man eine Beschleunigung bei TMPF um einen Faktor 2.5 gegenüber TMPE erwarten. Die Betrachtung der Verhältnisse k_F / k_E aus Tab. 4-10 zeigt, dass zwar der Peroxo-Komplex $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ der Serie TMPF, im gesamten Temperaturbereich von $T = -88$ bis -73°C , nur geringfügig schneller zerfällt als jener der Serie TMPE. Die grosse Differenz zwischen dem erwarteten Wert der Beschleunigung von 2.5 und dem experimentell ermittelten Wert von 1.5 bedeutet, dass der Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ zwar abhängig von der Konzentration an freiem Cu(I)-Komplex $[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+$ ist, aber bei weitem nicht so stark wie angenommen. Das Geschwindigkeitsgesetz des Zerfalls ist somit nicht erster Ordnung bezüglich der Konzentration von $[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+$. Möglicherweise liegt ein Reaktionsmechanismus vor, der viel komplizierter ist als zuerst angenommen wurde.

Ruft man sich zudem in Erinnerung, dass der Prozentsatz an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex ($100\% = [\text{O}_2]_{\text{tot}, t=0}$) im Gleichgewicht bei der Serie E nur 0.02% und bei der Serie F 0.3% beträgt, so kann es aber auch sein, dass Nebenreaktionen das Resultat verfälschen und in Wirklichkeit gar keine Beschleunigung vorhanden ist. Auf Grund dieser Unsicherheiten müssen die Serien TMPAA und TMPAB mit einem grossen Überschuss an Cu(I)-TMPA-Komplex gegenüber O_2 (50% und 300%) herangezogen werden. Erst durch Vergleichen der Extinktions-Zeit-Verläufe der Serien TMPAA und TMPAB (siehe Abschnitt 4.3.2.7) kann zuverlässig beantwortet werden, ob ein Überschuss an Cu(I)-TMPA-Komplex den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ wirklich zu beschleunigen vermag.

4.3.2.6 Einfluss eines unterschiedlich grossen Überschusses an Cu(I)-TMPA-Komplex auf die Bildung des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$

Anhand der Serien TMPAA, TMPAB (fester Cu(I)-TMPA-Komplex) und TMPF (in situ hergestellter Cu(I)-TMPA-Komplex) sollen nun untersucht werden, ob ein Überschuss an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex einen Einfluss auf die Bildung des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ hat.

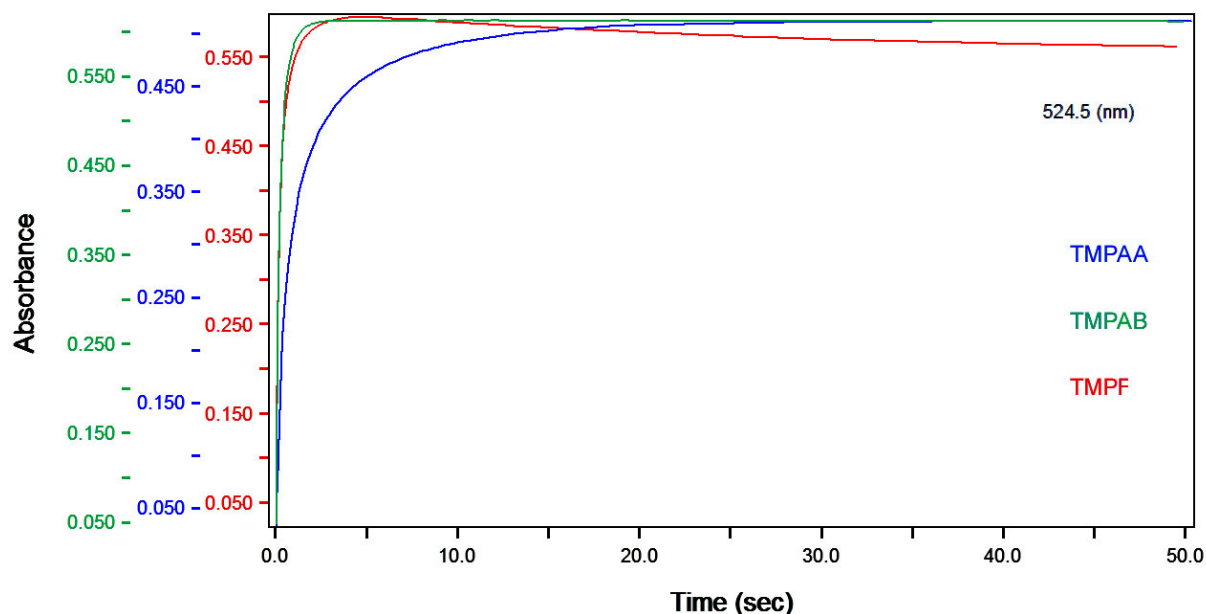


Abb. 4-48 Extinktions-Zeit-Darstellung bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande 525 nm für die Serien TMPF (O_2 -Überschuss; in situ Serie), TMPAA (Cu(I)-Überschuss) und TMPAB (Cu(I)-Überschuss) bei einer Temperatur von $T = -66^\circ\text{C}$. Die Darstellung enthält sowohl Informationen zur Bildung als auch zum Zerfall des Peroxo-Komplexes.

Die Bildungsreaktion des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ wird durch das Geschwindigkeitsgesetz Gl. 4-21 gesamthaft dritter Ordnung beschrieben, welches eine Abhängigkeit von der Cu(I)-Komplekonzentration zweiter Ordnung und eine Abhängigkeit von der O_2 -Konzentration erster Ordnung enthält.

$$\begin{aligned} v([(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2]^{2+}) &= \\ = d[[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2]^{2+} / dt &= k \cdot [[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+]^2 \cdot [\text{O}_2] \end{aligned} \quad \text{Gl. 4-21}$$

Ein Vergleich der Extinktions-Zeit-Verläufe der Serien TMPF, TMPAA und TMPAB bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande (525 nm) für eine Temperatur von $T =$

-66°C zeigt, dass die Bildung des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$, wie gemäss Gl. 4-21 erwartet, von den Konzentrationen an O_2 und Cu(I)-Komplex $[(\text{TMPA})\text{Cu}(\text{RCN})]^+$ abhängt: Abb. 4-48 zeigt, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ der Serie TMPAA, welche eine nur halb so grosse Totalkonzentration an Cu(I)-TMPA-Komplex wie die Serie TMPAB besitzt, deutlich kleiner ist als jene der Serie TMPAB. Ausserdem sind die Kurvenverläufe der Bildung des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ der Serien TMPF und TMPAB praktisch deckungsgleich (siehe Abb. 4-48). Dies rührt daher, dass die Totalkonzentration an Cu(I)-TMPA-Komplex der Serie TMPAB doppelt so gross wie jene der Serie TMPF ist und die Totalkonzentration an O_2 der Serie TMPAB um einen Faktor vier kleiner als jene der Serie TMPF ist.

4.3.2.7 Einfluss eines unterschiedlich grossen Überschusses an Cu(I)-TMPA-Komplex auf den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$

Betrachtet man die Extinktions-Zeit-Verläufe beim Maximum der Peroxo-Komplexbande 525 nm der Serien TMPAA und TMPAB über einen Temperaturbereich von $T = -80$ bis -20°C so kann man erkennen, dass in gewissen Temperaturbereichen und Serien nur eine Zerfallsreaktion und in anderen Temperaturbereichen zwei Zerfallsreaktionen vorhanden sind.

Die Serie TMPAB (300% Überschuss an Cu(I)-TMPA-Komplex gegenüber O_2) besitzt im Vergleich zur Serie TMPAA (50% Überschuss an Cu(I)-TMPA-Komplex gegenüber O_2) eine um einen Faktor 6 grössere Überschusskonzentration an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex. Falls die Konzentration an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex - was im folgenden zu prüfen ist - wirklich erster Ordnung in das Geschwindigkeitsgesetz für den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ einfliesst, so sollte bei der Serie TMPAB, auf Grund des grösseren Überschusses an Cu(I)-TMPA-Komplex, der Zerfall des Peroxo-Komplexes sechs mal schneller ablaufen als bei der Serie TMPAA.

Der Extinktions-Zeit-Verlauf bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande 525 nm ist für die zwei Serien TMPAA und TMPAB in Abb. 4-49 für eine Temperatur von $T = -34^\circ\text{C}$ dargestellt. In Abb. 4-49 lässt sich erkennen, dass die beiden Kurven für den Extinktions-Zeit-Verlauf des Zerfalls des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ praktisch deckungsgleich sind. Möglicherweise setzt sich bei dieser Temperatur der Zerfall sowohl in der Serie TMPAA als auch in der Serie TMPAB aus zwei Zerfallsreaktionen zusammen, worauf die Abflachung der Kurve gegen hohe Messzeiten hindeutet.

Der deckungsgleiche Verlauf der beiden Kurven bedeutet, dass der Peroxo-Komplex $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ unabhängig von der Grösse des Überschusses an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex immer gleich schnell verläuft. Überschüssiger, freier Cu(I)-TMPA-Komplex ist somit nicht in der Lage den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ zu beschleunigen. Das Geschwindigkeitsgesetz für den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ ist unabhängig von der Konzentration an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex.

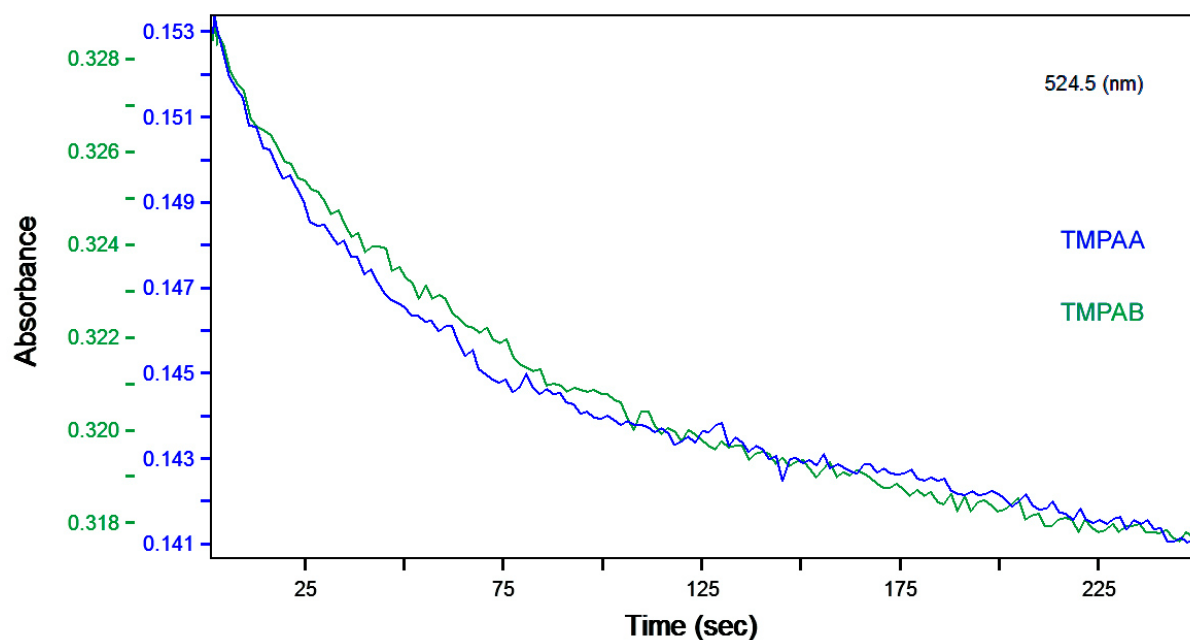


Abb. 4-49 Extinktions-Zeit-Darstellung bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande 525 nm für die Serien TMPAA (50% Überschuss an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex) und TMPAB (300% Überschuss an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex) für eine Temperatur von $T = -34^\circ\text{C}$. Der praktisch deckungsgleiche Verlauf der Kurven bedeutet, dass der Peroxo-Komplex $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ in beiden Serien gleich schnell zerfällt und somit überschüssiger, freier Cu(I)-TMPA-Komplex nicht in der Lage ist, den Zerfall zu beschleunigen.

4.3.2.8 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse des TMPA-Systems

Mit Hilfe der Extinktions-Zeit-Verläufe bei Wellenlängen, welche dem Absorptionsmaximum der Superoxo- und Peroxo-Bande entsprechen, konnte anhand der Serien TMPA, TMPB und TMPC gezeigt werden, dass ein Überschuss an TMPA weder einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Bildung des Superoxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{CuO}_2]^+$ (siehe Kapitel 4.3.2.1)

noch auf die Geschwindigkeit dessen Zerfalls (siehe Kapitel 4.3.2.2), noch auf die Geschwindigkeit der Bildung des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ hat (siehe Kapitel 4.3.2.3). Der Vergleich der Extinktions-Zeit-Verläufe der Serien TMPA, TMPB und TMP2C hingegen, hat gezeigt, dass die Geschwindigkeit des Zerfalls des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ durch einen Überschuss an TMPA beschleunigt wird (siehe Kapitel 4.3.2.4). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ von TMPA ist wie zu erwarten war, von der Konzentration an Cu(I)-TMPA-Komplex abhängig, was mit Hilfe der Serien TMPF, TMPAA und TMPAB bestätigt werden konnte (siehe Kapitel 4.3.2.6).

Der Einfluss eines Überschusses an Cu(I)-TMPA-Komplex auf die Geschwindigkeitskonstante der Zerfallsreaktion des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ wurde anhand der Serien TMPE, TMPF, TMPAA und TMPAB untersucht. In Kapitel 4.3.2.5 wurde anhand der Serien TMPE und TMPF gezeigt, dass bei den Messungen mit Sauerstoffüberschuss, der Peroxo-Komplex $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ jener Serie geringfügig schneller zerfällt, welche mehr freien Cu(I)-TMPA-Komplex besitzt. Dabei wurde aber eine deutlich geringere Beschleunigung beobachtet, als sie zu erwarten wäre, wenn der Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ wirklich erster Ordnung bezüglich der Konzentration an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex wäre. Da bei einer Temperatur von $T = -82^\circ\text{C}$ im Gleichgewicht aber nur ein sehr kleiner Prozentsatz in Form von freiem Kupfer vorhanden ist (Serie TMPE: 0.02%; Serie TMPF 0.3%; $100\% = [\text{O}_2]_{\text{tot}, t=0}$) können Nebenreaktionen das Resultat sehr leicht verfälschen.

Deshalb lässt sich mit Sicherheit nur mit Hilfe der Serien mit einem grossen Überschuss an Cu(I)-TMPA-Komplex gegenüber O_2 mit Sicherheit feststellen, wie und ob sich ein Überschuss an Cu(I)-TMPA-Komplex auf den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ auswirkt. In beiden Serien TMPAA und TMPAB, welche einen grossen Überschuss an Cu(I)-TMPA-Komplex gegenüber O_2 von 50% und 300% besitzen, läuft der Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ gleich schnell ab (siehe Kapitel 4.3.2.7) und ist somit unabhängig vom Ausmass des Überschusses an Cu(I)-TMPA-Komplex.

Ausschlaggebend sind also die Messungen mit einem hohen Überschuss an Cu(I)-TMPA-Komplex welche deutlich zeigen, dass die Geschwindigkeit des Zerfalls des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ durch einen Überschuss an Cu(I)-TMPA-Komplex nicht beschleunigt wird und dass das Geschwindigkeitsgesetz für den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ unabhängig von der Konzentration an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex ist.

4.3.3 Neue Messungen und Erkenntnisse zu den Oxygenierungsreaktionen des Cu(I)-Me₆tren-Komplexes und dem Zerfall des Peroxo-Komplexes [(Me₆tren)₂Cu₂O₂]²⁺

Um den Einfluss von überschüssigem Me₆tren und überschüssigem Cu(I)-Me₆tren-Komplex auf die Bildungs- und Zerfallreaktionen des Peroxo-Komplexes [(Me₆tren)₂Cu₂O₂]²⁺ untersuchen zu können, wurden insgesamt vier neue Messserien aufgenommen und ausgewertet (siehe Tab. 4-11).

Serie	Cu(I)-Salz Konz. (M) bei 22°C	Ligand Konz. (M) bei 22°C	Ligand (%)	O ₂ -Konz. (M) bei 22°C
<i>METRA</i>	2.196·10 ⁻⁴	2.292·10 ⁻⁴	104.3	2.238·10 ⁻⁴
<i>METRB</i>	2.164·10 ⁻⁴	2.798·10 ⁻⁴	129.3	2.238·10 ⁻⁴
<i>METRC</i>	5.956·10 ⁻⁴	6.090·10 ⁻⁴	102.3	2.238·10 ⁻⁴
<i>METRD</i>	2.170·10 ⁻⁴	2.215·10 ⁻⁴	102.7	2.238·10 ⁻⁴

Tab. 4-11 Konzentrationen für die Reaktion einer oxygenierten Lösung von Me₆tren mit einer [Cu^I(CH₃CN)₄]ClO₄-Lösung (Ligand ist im Überschuss gegenüber der Cu(I)-Salzlösung; Konzentration der Cu(I)-Salz Lösung = 100%).

4.3.3.1 Einfluss eines Überschusses an Me₆tren auf die Bildung und den Zerfall des Peroxo-Komplexes [(Me₆tren)₂Cu₂O₂]²⁺

Mit Hilfe der Serien METRA (4.3% Überschuss an Me₆tren gegenüber [Cu^I(CH₃CN)₄]⁺ = 100%) und METRB (29.3% Überschuss an Me₆tren) wurde die Bildung des Peroxo-Komplexes [(Me₆tren)₂Cu₂O₂]²⁺ und dessen Zerfall untersucht. Die Extinktions-Zeit-Darstellungen Abb. 4-50 und Abb. 4-51 zeigen, dass weder die Geschwindigkeit der Bildung des Peroxo-Komplexes [(Me₆tren)₂Cu₂O₂]²⁺ noch die Geschwindigkeit des Zerfalls durch einen unterschiedlich grossen Überschuss an Me₆tren beeinflusst wird.

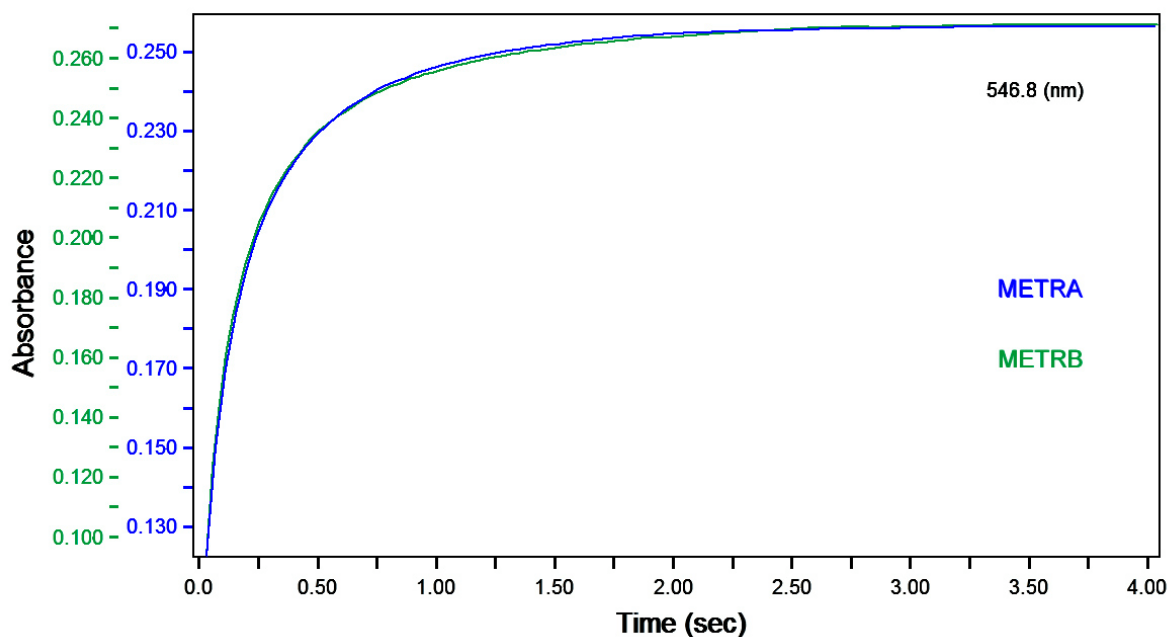


Abb. 4-50 Extinktions-Zeit-Darstellung bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande 547 nm für die Serien METRA und METRB bei $T = -60^{\circ}\text{C}$. Die Abbildung zeigt, dass ein Überschuss an Me₆tren keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Bildung des Peroxo-Komplexes $[(\text{Me}_6\text{tren})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ hat.

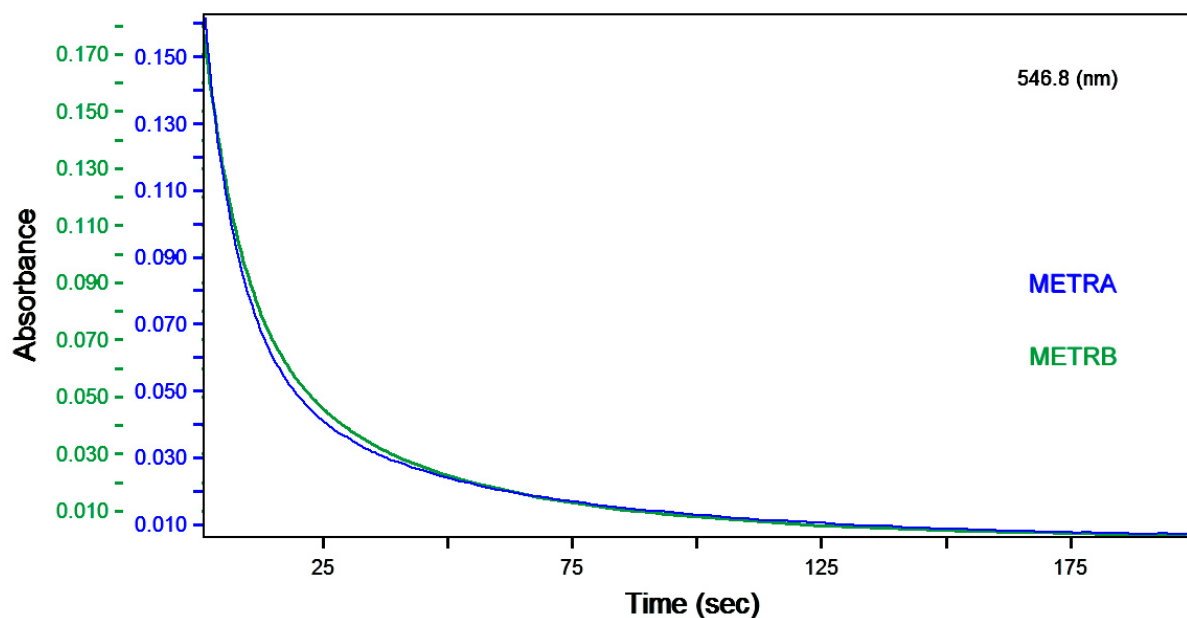


Abb. 4-51 Extinktions-Zeit-Darstellung bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande 547 nm für die Serien METRA und METRB bei $T = -36^{\circ}\text{C}$. Die Abbildung zeigt, dass ein Überschuss an Me₆tren keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Zerfalls des Peroxo-Komplexes $[(\text{Me}_6\text{tren})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ hat.

4.3.3.2 Einfluss eines unterschiedlich grossen Überschusses an Cu(I)-Me₆tren-Komplex auf die Bildung des Peroxo-Komplexes [(Me₆tren)₂Cu₂O₂]²⁺

In Analogie zum TMPA-System (siehe Kapitel 4.3.2.6) ist zu erwarten, dass das Geschwindigkeitsgesetz der Bildung des Peroxo-Komplexes [(Me₆tren)₂Cu₂O₂]²⁺ auch gesamthaft dritter Ordnung und erster Ordnung in O₂, sowie zweiter Ordnung bezüglich des Cu(I)-Me₆tren-Komplexes ist. Der Vergleich der Extinktions-Zeit-Verläufe der beiden Serien METRC und METRD für eine Temperatur von -36°C zeigt, dass der Peroxo-Komplex [(Me₆tren)₂Cu₂O₂]²⁺ in der Serie METRC, welche eine grössere Konzentration an Cu(I)-Me₆tren-Komplex besitzt, schneller gebildet wird als in der Serie METRD.

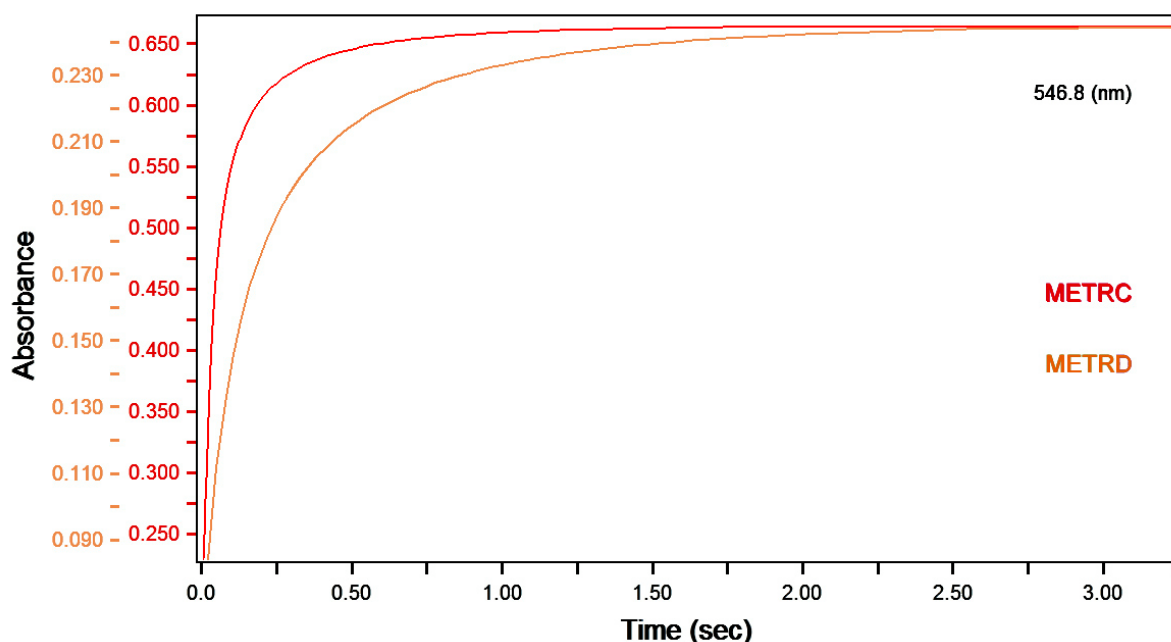


Abb. 4-52 Extinktions-Zeit-Darstellung bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande 547 nm für die Serien METRA und METRB bei $T = -36^\circ\text{C}$. Die Abbildung zeigt, dass ein Überschuss an Cu(I)-Me₆tren-Komplex die Bildung des Peroxo-Komplexes [(Me₆tren)₂Cu₂O₂]²⁺ wie erwartet beschleunigt.

4.3.3.3 Einfluss eines unterschiedlich grossen Überschusses an Cu(I)-Me₆tren-Komplex auf den Zerfall des Peroxo-Komplexes [(Me₆tren)₂Cu₂O₂]²⁺

Um einen Einfluss von freiem Cu(I)-Me₆tren-Komplex auf die Zerfallsreaktion des Peroxo-Komplexes [(Me₆tren)₂Cu₂O₂]²⁺ abzuklären, wurden die Extinktions-Zeit-Verläufe bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande 547 nm für die Serien METRC und METRD bei einer Temperatur von $T = -48^\circ\text{C}$ miteinander verglichen.

Die Konzentration an freiem Cu(I)-Me₆tren-Komplex wurden für die Serien METRC und METRD wie in Kapitel 4.3.2.5 beschrieben berechnet: $1.522 \cdot 10^{-4}$ M (METRC; 68% Überschuss vs. $[\text{O}_2]_{\text{tot}, t=0} = 100\%$) sowie $1.356 \cdot 10^{-6}$ M (METRD; 6% Überschuss vs. $[\text{O}_2]_{\text{tot}, t=0} = 100\%$). Das Verhältnis der Konzentrationen an freiem Cu(I)-Me₆tren-Komplex der Serien METRC zu METRD beträgt 11. Falls das Geschwindigkeitsgesetz für den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{Me}_6\text{tren})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ erster Ordnung bezüglich dem freien Cu(I)-Me₆tren-Komplex ist, sollte jener der Peroxo-Komplex Serie METRC 11 mal schneller zerfallen als jener der Serie METRD.

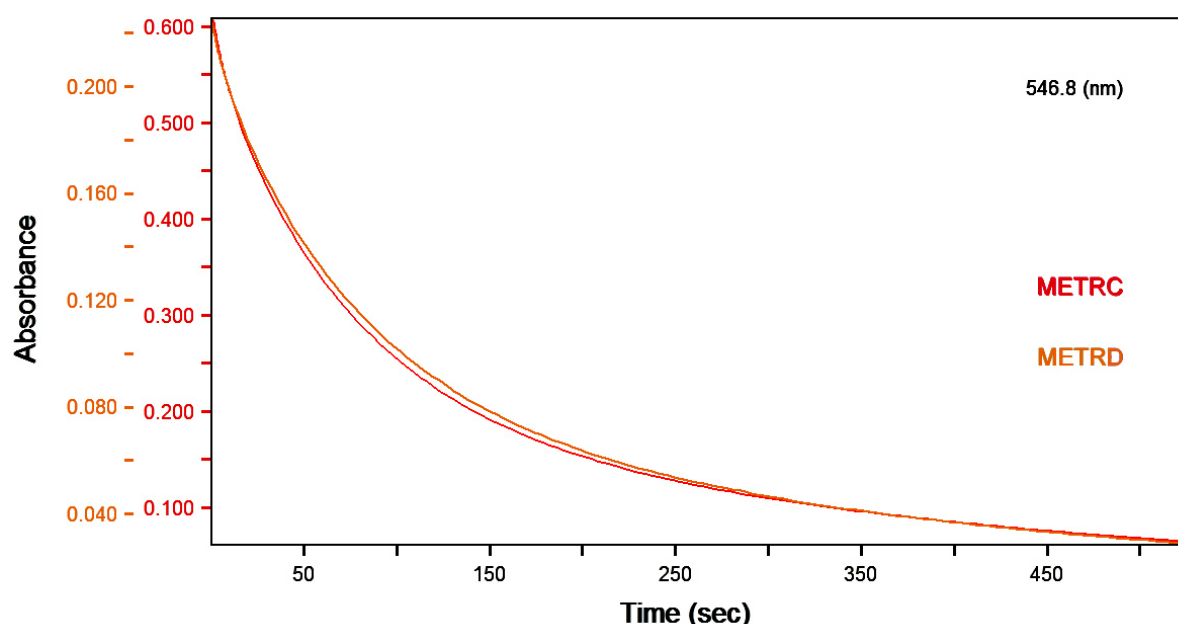


Abb. 4-53 Extinktions-Zeit-Darstellung bei der Wellenlänge des Maximums der Peroxo-Komplexbande 547 nm für die Serien METRC und METRD bei $T = -48^\circ\text{C}$. Die Abbildung zeigt, dass der grosse Überschuss an freiem Cu(I)-Me₆tren-Komplex bei der Serie METRC den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{Me}_6\text{tren})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ nicht zu beschleunigen vermag, sondern dass dieser Unabhängig von dessen Konzentration ist.

Die beiden in Abb. 4-53 dargestellten Kurven für den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{Me}_6\text{tren})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ verlaufen praktisch deckungsgleich. Dies bedeutet, dass überschüssiger freier Cu(I)-Me₆tren-Komplex den Zerfall des Peroxo-Komplexes nicht zu beschleunigen vermag und das Geschwindigkeitsgesetz für den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{Me}_6\text{tren})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ nicht von der Konzentration an Cu(I)-Me₆tren-Komplex abhängt.

4.3.4 Erkenntniss über den Zerfall der Peroxo-Komplexe der Liganden TMPA und Me₆tren

Es konnte gezeigt werden, dass der Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ durch einen Überschuss an TMPA beschleunigt wird (siehe Kapitel 4.3.2.4). Der Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{Me}_6\text{tren})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ hingegen wird durch einen Überschuss an Me₆tren nicht beeinflusst (siehe Kapitel 4.3.3.1). Es ist bekannt, dass der Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit Me₆tren im Vergleich zu jenem mit TMPA geringfügig weniger stabil ist. Sowohl die Standardreaktionsenthalpie ΔH° für K_2 , als auch die Standardreaktionsentropie ΔS° für K_2 ist jeweils für die Bildung des Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes mit TMPA vorteilhafter als mit Me₆tren. Diese Destabilisierung ist auf die sterische Hinderung durch die voluminösen Dimethylaminogruppen von Me₆tren zurückzuführen^[39]. Es ist denkbar, dass freies, überschüssiges Me₆tren auf Grund seiner voluminösen Dimethylaminogruppen gar nie in die Nähe des Di-Kupfer(II)-Zentrums gelangt und somit den Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{Me}_6\text{tren})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ auch gar nicht beschleunigen kann.

Sowohl im TMPA- als auch im Me₆tren-System (siehe Kapitel 4.3.2.7 und 4.3.3.3) wird der Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ resp. $[(\text{Me}_6\text{tren})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ von einem Überschuss an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex resp. Cu(I)-Me₆tren-Komplex nicht beeinflusst. Eine Beschleunigung des Zerfalls des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ resp. $[(\text{Me}_6\text{tren})_2\text{Cu}_2\text{O}_2]^{2+}$ durch freien Cu(I)-TMPA-Komplex resp. freien Cu(I)-Me₆tren-Komplex konnte nicht festgestellt werden.

4.4 Die Oxygenierung der Cu(I)-Komplexe von $L^{N^4}OH$ in THF und $L^{N^3}OH$ in CH_2Cl_2

In Cytochrom c Oxidase erfolgt die katalytische Reduktion von O_2 zu H_2O ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$) am heterodinuklearen high-spin Fe(III)-Cu(II)-Zentrum ($Häm_{a3}$ - Cu_B) und benötigt vier Protonen^[40-46]. Die dabei freigesetzte Energie ermöglicht das Pumpen von weiteren vier Protonen durch die Zellmembran hindurch. Eines der an das Cu_B gebundenen Histidine besitzt eine kovalente C-N Bindung mit Tyrosin. Es wird vorgeschlagen, dass diese His-Tyr Einheit sowohl die Funktion eines Elektronen- als auch Protonendonors bei der katalytischen Sauerstoffreduktion übernimmt^[47, 48]. Das phenolische H-Atom von Tyrosin wäre dabei zur Protonierung des an $Häm_{a3}$ zu reduzierenden Sauerstoffs prädestiniert^[47].

Die im folgenden beschriebenen Modellverbindungen (Abb. 4-54) ermöglichen einen Einblick in die Chemie, welche in einem solchen aktiven Zentrum abläuft. Sie wurden von der Arbeitsgruppe von Karlin synthetisiert und mir für die UV-Vis-spektroskopisch verfolgten Tieftemperaturkinetik Experimente, deren Auswertung und die daraus gewonnenen Erkenntnisse in der vorliegenden Arbeit präsentiert werden, zur Verfügung gestellt. Bei den Modellverbindungen handelt es sich um die vier- und dreizähligen Pyridylalkylamin Chelatliganden $L^{N^4}OR$ ($R = H$ oder CH_3) und $L^{N^3}OR$ ($R = H$ oder CH_3), welche eine Imidazol-Phenol-Einheit (resp. Imidazol-Anisol-Einheit) mit einer kovalenten C-N-Bindung besitzen und deren Cu(I)- bzw. Cu(II)-Komplexe. Die Oxygenierung der Kupfer-Komplexe beider Systeme konnte erfolgreich kinetisch charakterisiert werden. Die beiden Systeme werden im Text als $L^{N^4}OR$ - resp. $L^{N^3}OR$ -System bezeichnet.

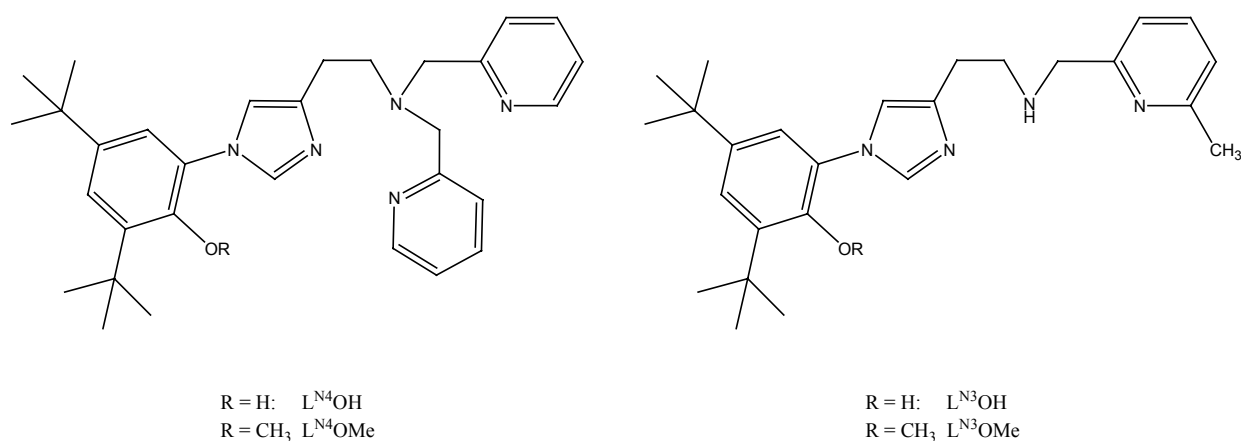


Abb. 4-54 ChemDraw Strukturen der beiden vier- und dreizähligen Pyridylalkylamin Chelatliganden $L^{N^4}OR$ ($R = H$ oder CH_3) und $L^{N^3}OR$ ($R = H$ oder CH_3) welche eine Imidazol-Phenol-Einheit (resp. Imidazol-Anisol-Einheit) mit einer kovalenten C-N-Bindung besitzen und zum Studium der Chemie der Reduktion von O_2 in CcO dienen.

4.4.1 Die Oxygenierung von $[(L^{N^4}OH)Cu^I]BARF'$

4.4.1.1 Untersuchung und Präsentation der Erkenntnisse aus den Originaldaten

Das Lösungsmittel in welchem die Oxygenierungsreaktion durchgeführt wird, kann einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxygenierung haben und bewirken, dass die Bildung gewisser Kupfer-Sauerstoff-Addukte bereits innerhalb der Mischzeit abgeschlossen ist. Neuhold^[49] hat festgestellt, dass die Bildung des Superoxo-Komplexes bei der Oxygenierung von $[(TPMA)Cu^I(CH_3CN)]ClO_4$ in EtCN beobachtet werden kann. Bei der Oxygenierung von $[(TPMA)Cu^I(CH_3CN)]BARF' \cdot Et_2O$ in THF erfolgte die Bildung des Superoxo-Komplexes aber bereits innerhalb der Mischzeit, womit er nur noch dessen Umwandlung zum Peroxo-Komplex beobachten konnte.

Auch bei der Oxygenierung des vierzähligen Komplexes $[(L^{N^4}OH)Cu^I]BARF' \cdot 0.3 \text{ Pentan} \cdot 0.3 Et_2O$ resp. $[(L^{N^4}OH)Cu^I]BARF' \cdot 0.3 \text{ Heptan} \cdot 0.15 Et_2O$ (siehe Abb. 4-55), welcher mit seinen zwei koordinierenden Pyridyl-Ringen und dem koordinierenden Imidazol-Ring, strukturelle Ähnlichkeit zum Komplex $[(TPMA)Cu^I]^+$ besitzt, ist die Bildung der Superoxo-Bande (435 nm) bereits innerhalb der Mischzeit abgeschlossen.

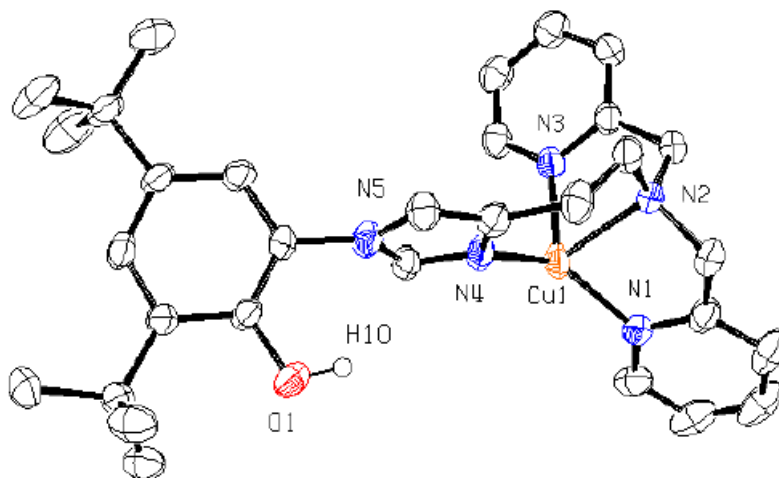


Abb. 4-55 Röntgenstruktur des kationischen Teils des vierzähligen Komplexes $[(L^{N^4}OH)Cu^I]BARF'$.

Der Kupfer(I)-Komplex $[(L^{N^4}OH)Cu^I]^+$ und O_2 stehen zusammen mit dem Superoxo-Komplex $[(L^{N^4}OH)Cu^{II}O_2]^+$ in einem raschen vorgelagerten Gleichgewicht, aus welchem hinaus kinetisch verfolgbar der Peroxo-Komplex $[(L^{N^4}OH)Cu^{II}_2O_2]^{2+}$ gebildet wird (postulierter Reaktionsmechanismus siehe Gl. 4-22 und Gl. 4-23). Abb. 4-56 zeigt das reine Cu(I)-Originalspektrum (in roter Farbe dargestellt) mit einem Maximum bei 356 nm sowie die

Originalspektren der Oxygenierung des Komplexes $[(L^{N^4}OH)Cu^I]^+$ (in schwarzer Farbe) welches die Bande des Superoxo-Komplexes bei 435 nm und die Doppelbande des Peroxo-Komplexes bei 541 und 613 nm enthält. Betrachtet man den tiefsten Wellenlängenbereich um 356 nm so erkennt man, dass in den schwarz dargestellten Originalspektren der Oxygenierung nur äusserst wenig freier Cu(I)-Komplex vorhanden ist. Praktisch aller Cu(I)-Komplex liegt somit nicht frei, sondern in Form des Superoxo-Komplexes vor.

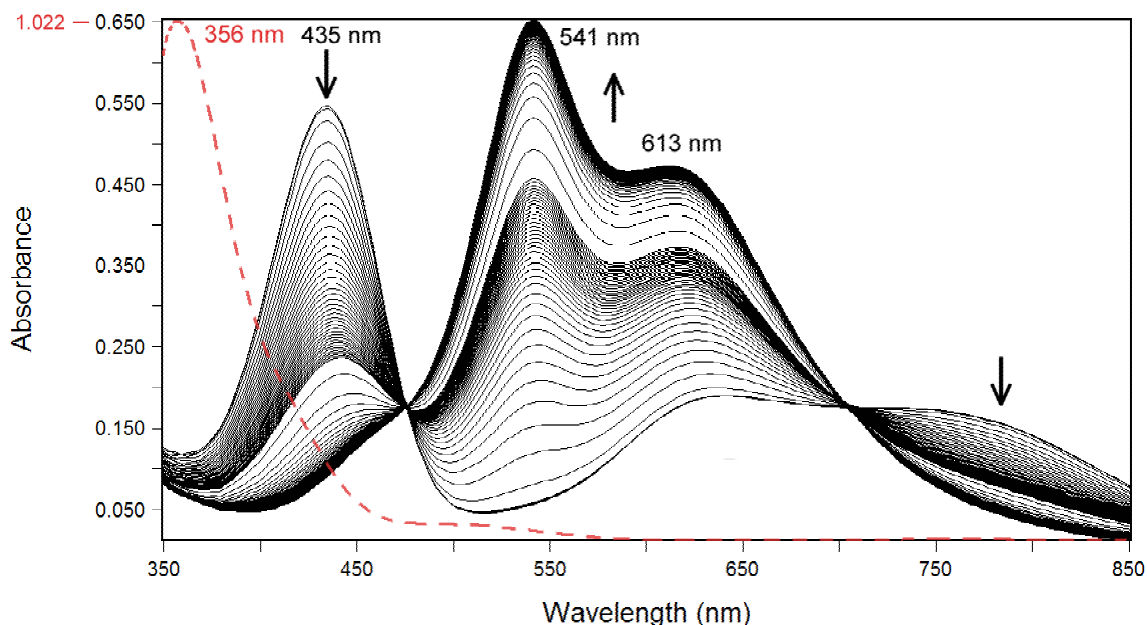


Abb. 4-56 Originalspektren der Oxygenierung des Komplexes $[(L^{N^4}OH)Cu^I]^+$ für die Serie TPIMPC mit Sauerstoffvollsättigung für $T = -105^\circ\text{C}$ in THF. In roter Farbe eingeblendet wird das durch eine separate Messung ermittelte reine Originalspektrum des Komplexes $[(L^{N^4}OH)Cu^I]^+$ (beachte separate Ordinatenbeschriftung). In den schwarzen Originalspektren lassen sich die Bande des Superoxo-Komplexes $[(L^{N^4}OH)Cu^{II}O_2]^+$ (435 nm) und die Doppelbande des Peroxo-Komplexes $[\{(L^{N^4}OH)Cu^{II}\}_2O_2]^{2+}$ (541 und 613 nm) erkennen. Im tiefsten Wellenlängenbereich um 356 nm ist nur sehr wenig freier Cu(I)-Komplex zu erkennen.

Mit zunehmend wärmeren Temperaturen lässt sich ein Anstieg der Extinktionen im tiefsten Wellenlängenbereich erkennen, was bedeutet, dass die Gleichgewichtskonzentration an freiem Cu(I)-Komplex zunehmend grösser wird (siehe Abbildung Abb. 4-57). Damit einhergehend ist auch eine Abnahme des Ausbildungsgrades der Superoxo-Komplexbande mit zunehmend wärmeren Temperaturen. Die Temperatur, ab welcher in den Originalspektren kein Superoxo-Komplex mehr zu erkennen ist, variiert von Serie zu Serie.

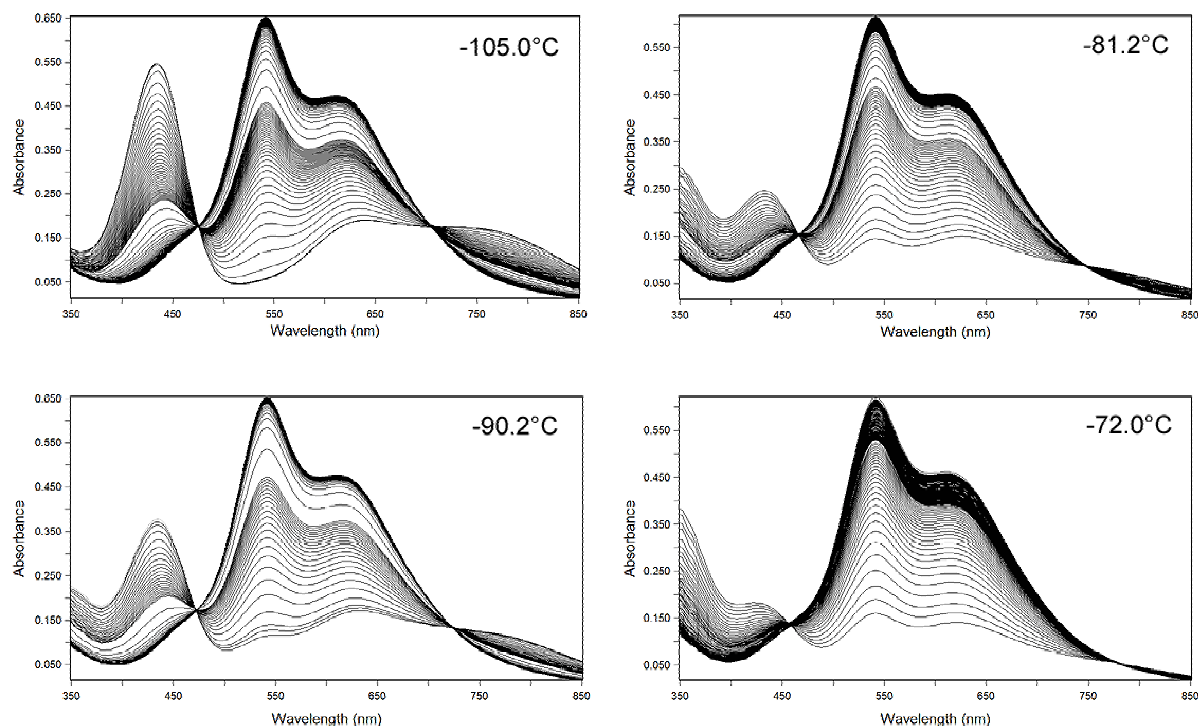


Abb. 4-57 Originalspektren der Oxygenierung des Komplexes $[(L^{N4}OH)Cu^I]^+$ für die Serie TPIMPC mit Sauerstoffvollsättigung für Temperaturen von $T = -105.0$, -90.2 , -81.2 und $-72.0^\circ C$ in THF. Mit wärmer werdender Temperatur sinkt der Ausbildungsgrad der Superoxo-Komplexbande, dafür liegt zunehmend mehr freier Cu(I)-Komplex vor.

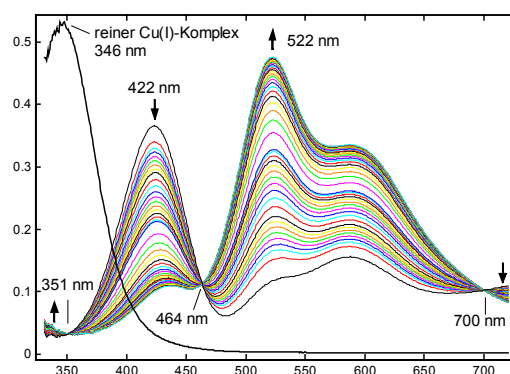


Abb. 4-58 Originalspektren des reinen Cu(I)-Komplexes $[(TPMA)Cu^I]^+$ von TPMA (in schwarzer Farbe) und Originalspektren dessen Oxygenierung in THF bei $-90^\circ C$ (farbig dargestellt) mit Bildung des Superoxo-Komplexes (Bande bei 422 nm) und dessen Zerfall zum Peroxo-Komplex (Bande bei 522 nm). Für das Vorhandensein von Cu(I)-Komplex ist keinerlei spektrale Evidenz mehr gegeben (Bande bei 346 nm fehlt). Diese Abbildung wurde von Neuhold ^[49] übernommen und soll zusammen mit Abb. 4-57 aufzeigen, dass das Gleichgewicht zwischen Cu(I)-Komplex, O_2 und Superoxo-Komplex im $L^{N4}OH$ -System weniger stark auf der Produktseite (Superoxo-Komplexseite) liegt als im TPMA-System.

In den Originalspektren der Serie TPIMPC zum Beispiel, lässt sich bei Temperaturen wärmer als -72°C (TPIMPC) von Auge praktisch kein Superoxo-Komplex mehr erkennen. Dies heisst aber noch lange nicht, dass kein Superoxo-Komplex mehr ausgebildet würde. In kleinen Mengen wird er aber auch noch bei höheren Temperaturen ausgebildet, was sich in den U und V-Matrices erkennen lässt.

In THF liegt das Gleichgewicht zwischen Cu(I)-Komplex, O_2 und Superoxo-Komplex im $\text{L}^{\text{N}_4}\text{OH}$ -System weniger stark auf der Produktseite (Superoxo-Komplexseite) als im TMPA-System. Dies lässt sich durch Vergleichen der Menge an freiem Cu(I)-Komplex im $\text{L}^{\text{N}_4}\text{OH}$ -System (Abb. 4-57) und im TMPA-System (Abb. 4-58) bei einer Temperatur von $T = -90^{\circ}\text{C}$ erkennen.

Während der Peroxo-Komplex, bei den tiefsten Temperaturen z.B. -105 bis -85°C (Serie TPIMPC) noch voll ausgebildet vorliegt, nimmt danach der Ausbildungsgrad der Peroxo-Bande mit zunehmend höherer Temperatur ab (vgl. Abb. 4-59), bis schlussendlich bei -50°C (Serie TPIMPE) resp. -20°C (Serien TPIMPC und TPIMPG) keine Peroxo-Komplexbande mehr in den Originalspektren zu erkennen ist.

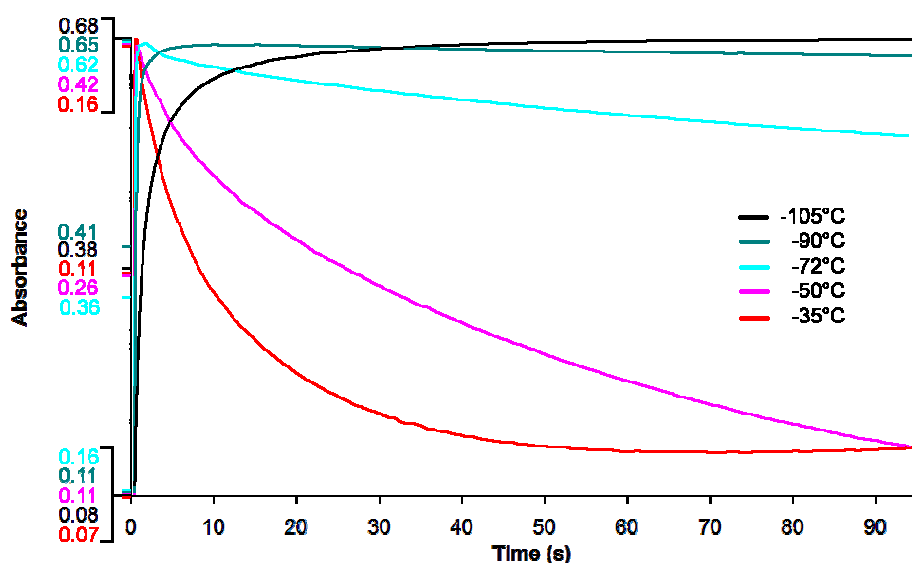


Abb. 4-59 Extinktions-Zeit-Darstellung für die Bildung und den Zerfall des Peroxo-Komplexes (541 nm) der Serie TPIMPC bei den Temperaturen: -105 , -90 , -72 , -50 und -35°C . Mit steigender Messtemperatur ist ein zunehmend schnellerer Zerfall des Peroxo-Komplexes zu erkennen. Bei -35°C beträgt die Ausbildung des Peroxo-Komplexes noch ca. 24%. Man beachte die temperaturspezifische Ordinatenbeschriftung.

Sowohl die schneller werdende Rückreaktion zum Superoxo-Komplex, als auch die schneller werdende Zerfallsreaktion des Peroxo-Komplexes tragen dazu bei, dass die Ausbildung der Peroxo-Komplexbande mit zunehmend höherer Temperatur immer geringer wird (siehe Abb. 4-59) und der Ausbildungsgrad bei -35°C gerade noch ca. 24% beträgt.

Beim Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{L}^{\text{N}^4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2]^{2+}$ wird als Endprodukt ein purpurfarbenes Dimer der Zusammensetzung $[(\text{L}^{\text{N}^4}\text{O}^-)\text{Cu}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ gebildet (vgl. Gl. 4-25), welches röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnte^[50] (siehe Abb. 4-60). Je zwei $[\text{L}^{\text{N}^4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ -Einheiten liegen dabei Phenoxo-verbrückt vor, wobei die Kupfer-Sauerstoffabstände folgende Werte annehmen: $\text{Cu}(1)\text{-O}(2) = 1.916(2) \text{ \AA}$ und $\text{Cu}(2)\text{-O}(1) = 1.925(3) \text{ \AA}$.

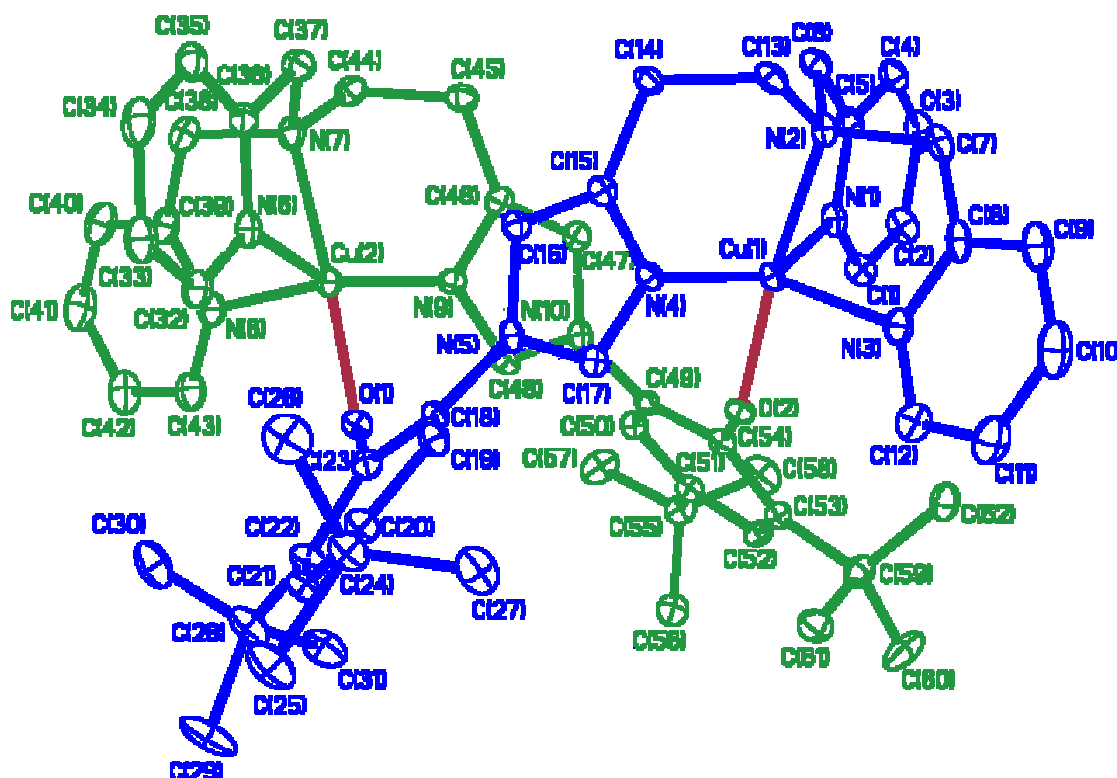


Abb. 4-60 Kristallstruktur^[50] des Endprodukts der Oxygenierung von $[(\text{L}^{\text{N}^4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{I}}]^+$ in Form des kationischen Teils des Dimers $[(\text{L}^{\text{N}^4}\text{O}^-)\text{Cu}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ mit den ausgewählten Bindungslängen (in \AA): $\text{Cu}(1)\text{-N}(1)$, 2.064(3); $\text{Cu}(1)\text{-N}(2)$, 2.109(3); $\text{Cu}(1)\text{-N}(3)$, 2.227(3); $\text{Cu}(1)\text{-N}(4)$, 1.997(3); $\text{Cu}(1)\text{-O}(2)$, 1.916(2); $\text{Cu}(2)\text{-O}(1)$, 1.925(3); $\text{Cu}(2)\text{-N}(6)$, 2.051(3); $\text{Cu}(2)\text{-N}(7)$, 2.102(4); $\text{Cu}(2)\text{-N}(8)$, 2.226(3); $\text{Cu}(2)\text{-N}(9)$, 1.988(3).

Die UV-Vis spektroskopisch verfolgte Benchtop-Oxygenierung von $[(\text{L}^{\text{N}^4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{I}}]^+$ (Spektrum E in Abb. 4-61) liefert einen Anhaltspunkt über das Aussehen des berechneten Spektrums des

Dimers. Letzteres konnte im Verlauf der kinetischen Analyse erfolgreich ermittelt werden und weist zwei Banden bei 518 und 793 nm auf (siehe Abb. 4-77).

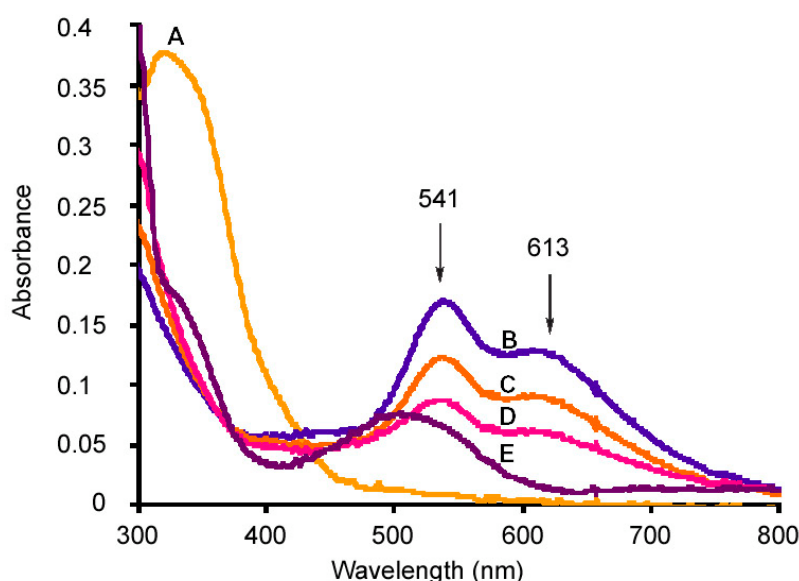


Abb. 4-61 Benchtop UV-Vis spektroskopisch verfolgte Oxygenierung des Komplexes $[(L^{N^4}OH)Cu^I]^+$ bei $-80^\circ C$ in THF^[50]. Spektrum A zeigt den reinen Eduktkomplex $[(L^{N^4}OH)Cu^I]^+$ in THF, während Spektrum B direkt nach dem Einleiten von O_2 in die Reaktionslösung aufgenommen wurde und Merkmale des end-on Peroxo-Komplexes $[\{(L^{N^4}OH)Cu^{II}\}_2O_2]^{2+}$ aufzeigt. Die Spektren C und D wurden 30 sec resp. 3 Minuten nach dem Einleiten von O_2 in die Reaktionslösung aufgenommen. Spektrum E zeigt das Endspektrum der Oxygenierung und enthält die Banden des Dimers $[\{(L^{N^4}O^-)Cu\}_2](B(C_6F_5)_4)_2$ (vgl. Abb. 4-60 und Abb. 4-77).

In den Originalspektren, welche durch UV-VIS spektroskopisch verfolgte Tieftemperatur Stopped-Flow Messungen gewonnen werden konnten, lässt sich nebst einem immer schwächer ausgebildeten Peroxo-Komplex, je nach Serie, bei $-55^\circ C$ (Serie TPIMPE) resp. $-45^\circ C$ (Serien TPIMPC, TPIMPD und TPIMPG) und allen wärmeren Temperaturen die Bildung des Dimers erkennen. Die direkte Bildung dieses Endprodukts aus $[(L^{N^4}OH)Cu^I]^+$ und O_2 (ohne beobachtbare Zwischenproduktsbildung), konnte in den Serien TPIMPH, TPIMPI und TPIMPJ in einem Temperaturbereich von $T = -25^\circ C$ bis $+25^\circ C$ beobachtet werden (siehe Hochtemperaturbereich unten). Diese Resultate werden weiter unten mit jenen aus dem Hochtemperaturbereich ($T = -38^\circ C$ bis $+20^\circ C$) des dreizähligen Liganden $L^{N^3}OH$ verglichen.

Im folgenden gilt es aus den Messdateien der Serien TPIMPA, bis TPIMPE, TPIMPG und TPIMPH bis TPIMPJ durch Wahl eines geeigneten Reaktionsmodells, kinetische und

thermodynamische Parameter zu berechnen. Beim Formulieren eines geeigneten Reaktionsmodells, welches die Originaldaten erfolgreich zu beschreiben vermag, helfen untenstehende Beobachtungen:

- Abb. 4-62 zeigt, dass die vierzähligen Liganden $L^{N4}OH$ und TMPA eine ähnliche Struktur besitzen.
- In beiden Systemen lassen sich die Banden der Cu(I)-, Superoxo- und Peroxo-Komplexe in den Originalspektren erkennen. Das TMPA-System wird in THF durch ein rasches vorgelagertes Gleichgewicht zwischen Kupfer(I)-Komplex, O_2 und Superoxo-Komplex charakterisiert, aus welchem heraus der Peroxo-Komplex gebildet wird ^[49, 51]. Aus den Originalspektren des $L^{N4}OH$ -Systems ist ersichtlich, dass ebenfalls ein solches Gleichgewicht vorliegt.
- Der Peroxo-Komplex ist in beiden Systemen ab einer gewissen Temperatur nicht mehr stabil und unterliegt einer irreversiblen Zerfallsreaktion.

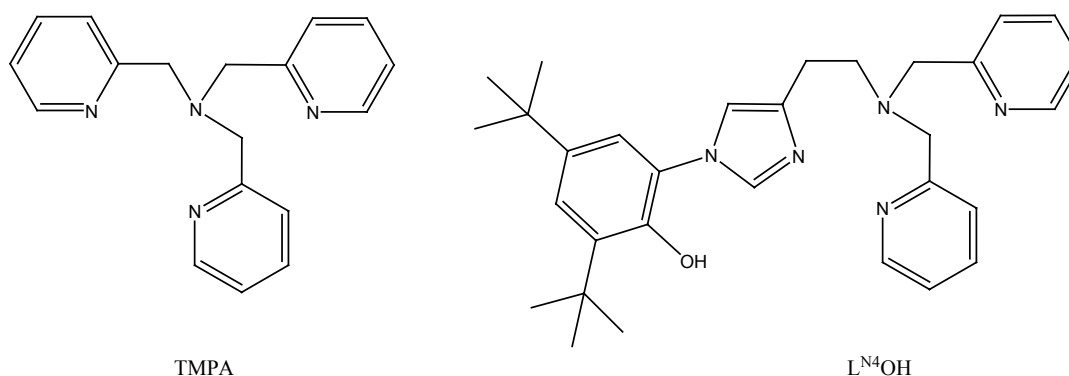


Abb. 4-62 ChemDraw Strukturen der beiden vierzähligen Chelatliganden $L^{N4}OH$ und TMPA.

Auf Grund dieser Beobachtungen ist es naheliegend dass beide Systeme $L^{N4}OH$ und TMPA einen ähnlichen Reaktionsmechanismus besitzen müssen, welcher sich durch die drei Gleichungen Gl. 4-22, Gl. 4-23 und Gl. 4-24 beschreiben lässt. Verschiedene Arbeiten haben die Zerfallsreaktion des Peroxokomplexes (analoge Reaktion zu Gl. 4-24) nicht näher berücksichtigt^[35, 49, 52]. In Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die Zerfallsreaktion des Peroxo-Komplexes von TMPA erstmals erfolgreich systematisch untersucht werden (siehe Kapitel 4.3). Es soll daher auch im $L^{N4}OH$ -System versucht werden, die Zerfallsreaktion des

Peroxo-Komplexes ins Reaktionsmodell einzubeziehen und die entsprechende Geschwindigkeitskonstante zu bestimmen.

Insgesamt wurden neun Messserien aufgenommen (siehe Tab. 4-12). Die drei Messserien für den Hochtemperaturbereich wurden durch S. Kaderli aufgenommen, ausgewertet und zur Verwendung in der vorliegenden Arbeit freigegeben.

Serie	Komplex Konz. (M) bei 25°C	O ₂ -Konz. (M) bei 25°C
<i>TPIMPA</i>	$2.154 \cdot 10^{-4}$	$4.035 \cdot 10^{-3}$
<i>TPIMPB</i>	$2.435 \cdot 10^{-4}$	$1.345 \cdot 10^{-3}$
<i>TPIMPC</i>	$6.594 \cdot 10^{-4}$	$4.035 \cdot 10^{-3}$
<i>TPIMPD</i>	$6.112 \cdot 10^{-4}$	$1.345 \cdot 10^{-3}$
<i>TPIMPE</i>	$7.284 \cdot 10^{-5}$	$4.035 \cdot 10^{-3}$
<i>TPIMPG</i>	$1.330 \cdot 10^{-3}$	$4.035 \cdot 10^{-3}$
<i>TPIMPH</i> ^[53]	$6.118 \cdot 10^{-4}$	$1.345 \cdot 10^{-3}$
<i>TPIMPI</i> ^[53]	$2.017 \cdot 10^{-4}$	$4.035 \cdot 10^{-3}$
<i>TPIMPJ</i> ^[53]	$6.083 \cdot 10^{-4}$	$4.035 \cdot 10^{-3}$

Tab. 4-12 Die Kupfer(I)-Komplex- und Sauerstoffkonzentrationen aller Messserien des L^{N4}OH-Systems in THF.

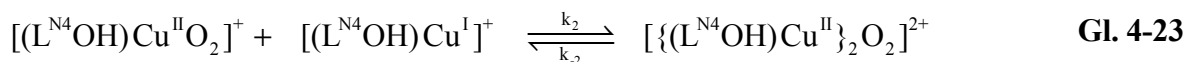
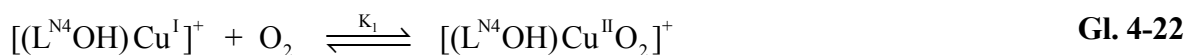
Die Analyse der Messdaten gliedert sich insgesamt in drei Temperaturbereiche:

- Die Oxygenierungsreaktionen des L^{N4}OH-Systems lassen sich im Tieftemperaturbereich durch einen Reaktionsmechanismus bestehend aus den drei Gleichungen Gl. 4-22, Gl. 4-23 und Gl. 4-24 beschreiben. Für die Serien mit einer höheren Cu(I)-Komplextotalkonzentration (TPIMPC, TPIMPD und TPIMPG) erstreckt sich der Tieftemperaturbereich von $T = -105^{\circ}\text{C}$ bis -35°C . Für die Serien mit niedrigerer Cu(I)-Komplextotalkonzentration (TPIMPA, TPIMPB und TPIMPE) erstreckt sich der Tieftemperaturbereich von $T = -105^{\circ}\text{C}$ bis -66°C . Die Differenz zwischen -66°C und -35°C kommt durch unterschiedliche Linearitätsbereiche in den Eyring-Plots für k_2 und k_{-2} zwischen den Serien mit höherer Cu(I)-Komplextotalkonzentration und niedrigerer Cu(I)-Komplextotalkonzentration zustande (siehe Kapitel 4.4.1.3.2).
- Die Oxygenierungsreaktion des L^{N4}OH-Systems lässt sich im Hochtemperaturbereich durch einen Reaktionsmechanismus bestehend aus Gl. 4-25 beschreiben. Der

Hochtemperaturbereich erstreckt sich bei den drei Messserien TPIMPH, TPIMPI und TPIMPY von $T = -25^{\circ}\text{C}$ bis $+25^{\circ}\text{C}$.

- Der mittlere Temperaturbereich erstreckt sich zwischen den oben angegebenen Hoch- und Tieftemperaturbereichen. Bei den tieferen Temperaturen ist noch Peroxo-Komplex in den Originalspektren zu erkennen. Mit zunehmend höheren Temperaturen wird steigt der Ausbildungsgrad des Dimers (Zerfallsprodukt). Für den mittleren Temperaturbereich konnte kein Reaktionsmodell gefunden werden, welches in der Lage ist, die Messdaten umfassend zu repräsentieren.

Vollständiger Reaktionsmechanismus der Oxygenierung von $[(\text{L}^{\text{N}4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{I}}]^+$ im Temperaturbereich von $T = -105$ bis -35°C :



Vereinfachter Reaktionsmechanismus der Oxygenierung von $[(\text{L}^{\text{N}4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{I}}]^+$ im Temperaturbereich von $T = -25$ bis $+25^{\circ}\text{C}$:



4.4.1.2 Der Tieftemperaturbereich ($T = -105$ bis -35°C):

Erste Anpassungsversuche mit den Originaldaten, welche mit einem Basismodell bestehend aus den Gl. 4-22, Gl. 4-23 und Gl. 4-24 (siehe weiter unten) durchgeführt wurden, lieferten keine befriedigenden Ergebnisse. Diesen Sachverhalt bekräftigt auch Abb. 4-63, welche die Notwendigkeit zur Erweiterung des Basismodells (Gl. 4-22, Gl. 4-23 und Gl. 4-24) - bei Verwendung der Originaldaten - erkennen lässt: Wäre das Basismodell in der Lage den Datensatz richtig zu beschreiben, dürfte dieser bei der dargestellten Messtemperatur von -45°C , wo kein Superoxo-Komplex mehr ausgebildet wird, nur noch drei relevante Eigenvektoren enthalten, welche den Cu(I)-Komplex $[(\text{L}^{\text{N}4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{I}}]^+$, den farbigen Peroxo-Komplex und dessen farbiges Zerfallsprodukt (Dimer siehe Abb. 4-60) repräsentieren. Offensichtlich enthält der Originaldatensatz (links in Abb. 4-63) aber vier farbige Species, welche durch die vier Eigenvektoren der **V**-Matrix sowie die vier signifikanten Singularwerte im EFA-Plot repräsentiert werden.

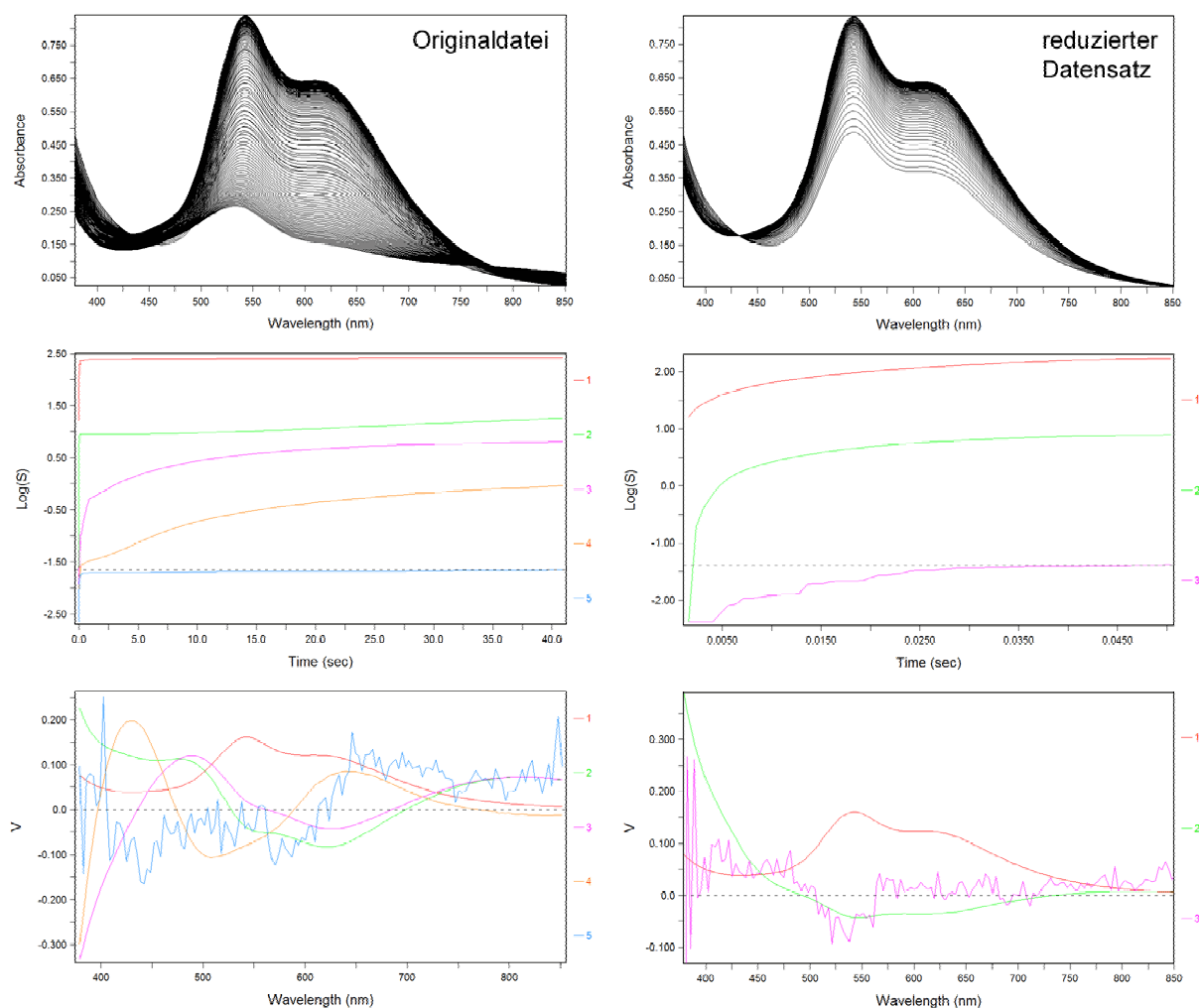


Abb. 4-63 Originalspektren (oben), EFA-Darstellung (mitte) und Eigenvektoren der V -Matrix für die Oxygenierung des Cu(I)-Komplexes der Serie TPIMPC für $T = -45.1^\circ\text{C}$ in THF. Auf der linken Seite der Abbildung sind die Darstellungen für den unveränderten Datensatz (Originaldatei) und auf der rechten Seite für den reduzierten Datensatz aufgeführt. Beim reduzierten Datensatz wurden die Messpunkte, welche den Zerfall des Peroxo-Komplexes beinhalten, verworfen. Der reduzierte Datensatz enthält zwei relevante farbige Species, der Originaldatensatz deren vier.

Mit dem um eine serielle oder parallele Reaktion erweiterten Basismodell, konnte aber leider auch nach zeitintensiven Auswertungsversuchen für den unveränderten Datensatz immer noch kein über alle Messserien konsistentes, geeignetes Modell gefunden werden. In der Hoffnung der Reaktionsmechanismus vereinfache sich dadurch, wurde der Entschluss gefasst, den Datensatz zu verkleinern. Konkret bedeutet dies, dass das Modell nur noch an die Extinktions-Zeit-Wertepaare vom Start der Datenregistrierung bis zum Zeitpunkt des Erreichens der maximalen Extinktion bei der Wellenlänge der Peroxo-Komplexbande 541 nm angepasst

werden soll. Durch Abschneiden der Daten, welche den Zerfall des Peroxo-Komplexes zum Dimer enthalten, wird der reduzierte Datensatz erhalten.

Anhand der rechten Seite der Abb. 4-63 lässt sich erkennen, dass nun die Chancen besser sind, für den reduzierten Datensatz ein passendes Modell zu finden. Die Analyse zeigt, dass im dargestellten Datensatz für eine Messtemperatur von -45.1°C , wie erwartet und anhand der Form und Lage der Banden in den reduzierten Originalspektren vorhersehbar, nur noch zwei signifikante farbige Species vorhanden sind, welche dem Cu(I)-Komplex $[(\text{L}^{\text{N}4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{I}}]^+$ und dem Peroxo-Komplex $[(\text{L}^{\text{N}4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2^{2+}$ zugeordnet werden können.

4.4.1.2.1 Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_1

Im folgenden sollen nun die Parameter des aus den zwei Reaktionsgleichungen Gl. 4-22 und Gl. 4-23 bestehenden Reaktionsmodells an die reduzierten Messdatensätze aus den Serien TPIMPA bis TPIMPE sowie TPIMPG angepasst werden.

Da die Bildung des Superoxo-Komplexes bereits innerhalb der Mischzeit erfolgt ist, lassen sich für die beiden Reaktionen des in Gl. 4-22 beschriebenen und durch die Gleichgewichtskonstante K_1 charakterisierten Gleichgewichts keine kinetischen Parameter bestimmen. Die Gleichgewichtskonstante K_1 lässt sich aber mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes Gl. 4-26 berechnen. Während diese Methode bereits im theoretischen Teil (Kapitel 3.2.4) anhand eines allgemeinen Beispiels erläutert wurde, soll im folgenden das genaue Vorgehen, welches schlussendlich zu dem in Abb. 4-67 dargestellten Van't Hoff-Plot und später auch zu den Eyring-Plots Abb. 4-69 und Abb. 4-72, sowie zu den berechneten Parametern in Tab. 4-16 führt, vorgestellt werden.

Für eine bestimmte Temperatur lassen sich mit Hilfe der bekannten Formel für die lineare Regression^[54] Gl. 4-27 die Gleichgewichtskonzentrationen der Species in Gl. 4-26 berechnen.

$$K_1 = \frac{[(\text{L}^{\text{N}4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2]^+}{[(\text{L}^{\text{N}4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{I}}]^+ \cdot [\text{O}_2]} \quad \text{Gl. 4-26}$$

$$Y_{[I]} \cdot \mathbf{e}^T \cdot (\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}^T)^{-1} = C_{[I]} \quad \text{Gl. 4-27}$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen zum Zeitpunkt der Aufnahme des ersten Spektrums sind in Gl. 4-27 in Form des Konzentrationsvektors $C_{[I]}$ enthalten. Zu dessen Berechnung müssen das erste gemessene Originalspektrum $Y_{[I]}$ sowie die Matrix \mathbf{e} mit den berechneten Spektren aller

im ersten Messspektrum vertretenen Species, d.h. der Komplexe $[(L^{N4}OH)Cu^I]^+$, $[(L^{N4}OH)Cu^{II}O_2]^+$ und $[(L^{N4}OH)Cu^{II}]_2O_2]^{2+}$ bekannt sein.

Bei der tiefsten Messtemperatur von $T = -105^\circ C$ lässt sich nebst dem Superoxo-Komplex in geringen Mengen auch noch freier Cu(I)-TPMA-Komplex in den Originalspektren erkennen. Dies bedeutet, dass das Gleichgewicht K_1 nicht genügend ausgeprägt ist und wir nicht wissen zu wie vielen Prozent der Cu(I)-Komplex $[(L^{N4}OH)Cu^I]^+$, und der Superoxo-Komplex $[(L^{N4}OH)Cu^{II}O_2]^+$ ausgebildet vorliegen. Somit war es notwendig auf Basis unterschiedlicher kinetischer Parameter mehrere Sätze^e von Spektren zu generieren und erst im weiteren Verlauf zu entscheiden, welcher Satz Spektren zu den plausibelsten K_1 Werten führt.

Da bei $T = -105^\circ C$ im Gleichgewicht zu wenig Cu(I)-Komplex $[(L^{N4}OH)Cu^I]^+$ für die Berechnung eines korrekten Cu(I)-Komplexspektrums aus den Messdaten der Oxygenierungsreaktion vorhanden ist, wurde dieses vorgängig für alle sechs Messserien TPIMPA bis TPIMPG durch Injektion von reiner Cu(I)-Komplexlösung aufgenommen und wo notwendig überall als Fixspektrum verwendet.

Schritt 1: Generierung der individuellen Speciesspektren für alle Serien TPIMPA bis TPIMPG)

Für eine bestimmte Messserie lässt sich ein einziger Satz von Speciesspektren durch Anpassung der Parameter des Reaktionsmodells bestehend aus Gl. 4-22 sowie Gl. 4-23 (ohne Rückreaktion k_{-2}) an eine Messdatei dieser Serie bei $T = -105^\circ$ generieren. Dabei wurden fixe Werte für k_1 und k_{-1} zusammen mit dem Cu(I)-Komplexspektrum ins Reaktionsmodell eingesetzt und der Wert für k_2 variabel belassen. Unter Berücksichtigung der Totalkonzentrationen wurden dabei die Konzentrationen der verschiedenen Species durch Handanpassung so lange iterativ verfeinert, bis die berechneten Speciesspektren keine gegenseitigen Anteile oder sogar negative Extinktionskoeffizienten mehr aufwiesen.

Durch Vorgabe von $k_1 = 1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und verschiedenen k_{-1} Werten ($k_{-1} = 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ bis $5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) konnten für eine bestimmte Messserie zehn Sätze mit verschiedenen Superoxo- und Peroxo-Komplexspektren berechnet werden, welche unterschiedliche Ausbildungen an Superoxo- und Peroxo-Komplex repräsentieren. Diese zehn Sätze müssen für jede der sechs Messserien TPIMPA bis TPIMPG generiert werden.

^e Ein Satz von Speziesspektren für eine bestimmte Messserie besteht aus dem Fixspektrum des Cu(I)- $L^{N4}OH$ -Komplexes sowie den von Satz zu Satz leicht unterschiedlichen Spektren des Superoxo- und Peroxo-Komplexes.

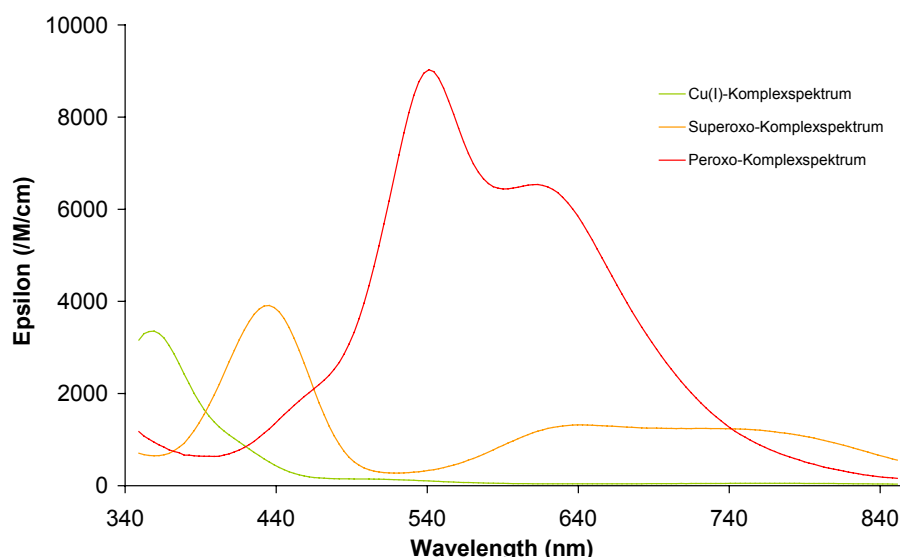


Abb. 4-64 Ein einziger Satz an Specie-Spektren für die Serie TPIMPC. Das Superoxo- und Peroxo-Komplexspektrum wurde auf Grundlage eines Reaktionsmechanismus bestehend aus Gl. 4-22 (fixe Parameter: $k_1 = 1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{-1} = 2.174 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) und Gl. 4-23 (ohne Rückreaktion k_2 ; variabler Parameter: k_2), unter Einbezug des Cu(I)-Komplexspektrums ins Reaktionsmodell berechnet. Wie später noch gezeigt wird (siehe Schritt 3), handelt es sich bei den dargestellten Spektren um die plausibelsten Spektren der Serie TPIMPC.

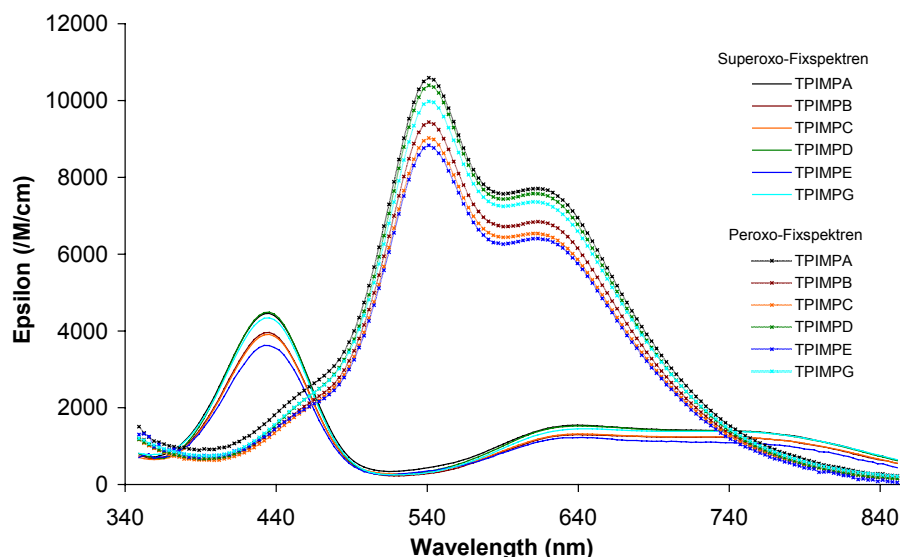


Abb. 4-65 Ein Satz an berechneten Superoxo- und Peroxo-Komplexspektren dargestellt für alle Serien TPIMPA bis TPIMPG. Zur Erstellung dieser Abbildung wurde Abb. 4-64 mit dem einzelnen Satz für die Serie TPIMPC als Grundlage genommen und mit dem Satz aus den restlichen fünf Messserien TPIMPA, TPIMPB, TPIMPD, TPIMPE und TPIMPG ergänzt. Wie später noch gezeigt wird (siehe Schritt 3), handelt es sich bei den dargestellten Spektren um die plausibelsten Spektren der Serien TPIMPA bis TPIMPG.

In Abb. 4-64 ist ein einzelner Satz für die Serie TPIMPC dargestellt (erstellt mit $k_1 = 1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{-1} = 2.174 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, siehe auch Legende zu Abb. 4-64).

Durch Aufzeichnen des Satzes mit $k_1 = 1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{-1} = 2.174 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ aller sechs Messserien konnte Abb. 4-65 erhalten werden.

Offensichtliche Ungenauigkeiten bei der Probeneinwaage führten zu systematischen Abweichungen bei den Extinktionskoeffizienten (siehe Abb. 4-65), welche aber die Cu(I)-, Superoxo- und Peroxo-Komplexspektren gleichermassen betreffen und bei einem O_2 Überschuss gemäss $[(\text{L}^{\text{N}4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2]^+ / [(\text{L}^{\text{N}4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{I}}]^+ = K_1 \cdot \text{O}_2$ keinen Einfluss auf die Bestimmung von K_1 haben.

Schritt 2: Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_1

Aus den ersten Spektren für einen Temperaturbereich von $T = -105^\circ\text{C}$ bis -35°C wurden mit Gl. 4-27 und den 10 Sätzen (welche unterschiedliche kinetischen Parameter repräsentieren) für alle sechs Messserien die Gleichgewichtskonzentrationen an Cu(I)-, Superoxo-, Peroxo-Komplex und Sauerstoff bestimmt und mit Gl. 4-26 die Gleichgewichtskonstanten K_1 berechnet.

Die berechneten Speciesspektren sind schwach temperaturabhängig. Vernachlässigt man die Temperaturabhängigkeit der berechneten Speciesspektren bei der Berechnung der K_1 Werte, so nimmt man einen geringen systematischen Fehler in Kauf. Wie an anderer Stelle nachgeprüft wurde, sollte dieser aber untergeordnet sein, da alle Speciesspektren ähnlichen Auswirkungen bei Temperaturänderung unterworfen sind, die sich näherungsweise gegenseitig kompensieren^[49].

Schritt 3: Erstellen des Van't Hoff-Plots und Auswahl jenes Superoxo- und Peroxo-Komplexspektrums, welches den besten Van't Hoff-Plot ergibt.

Die für einen Satz und alle sechs Messserien berechneten Gleichgewichtskonstanten K_1 werden in gleicher Farbe in den Van't Hoff-Plot eingetragen. Dies muss für die Gleichgewichtskonstanten K_1 aller 10 Sätze an unterschiedlichen Speciesspektren gemacht werden. In Abb. 4-66 ist ein Ausschnitt dieses Van't Hoff-Plots mit allen K_1 Werten für drei ausgesuchte Sätze dargestellt. Es handelt sich dabei um die beiden Sätze mit dem kleinsten Wert für $k_{-1} = 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (in blauer Farbe dargestellt) und dem grössten Wert für $k_{-1} = 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (in grüner Farbe dargestellt) sowie den Satz für $k_{-1} = 2.174 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (in roter Farbe dargestellt) mit

den Speciesspektren welche zu den plausibelsten K_1 Werten und dem besten Van't Hoff-Plot aller zehn Sätze führen.

Diese plausibelsten Speciesspektren ergeben im Vergleich zu den Speciesspektren der anderen Sätze einen Eyring-Plot für K_1 der dadurch charakterisiert ist, dass er den grössten Linearitätsbereich aufweist und seine K_1 Werte die geringsten Streuung um eine gedachte, durch die jeweiligen Messpunkte gehende Regressionsgeraden besitzen.

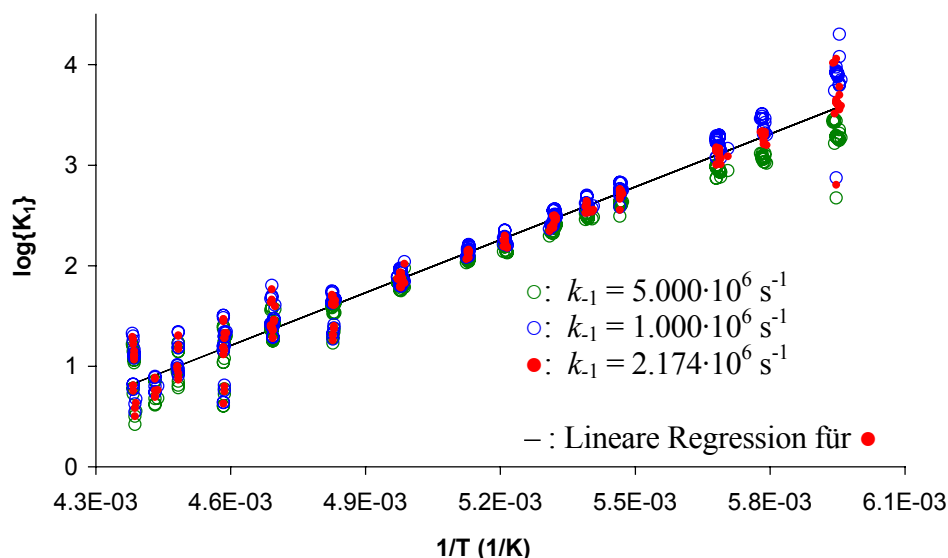


Abb. 4-66 Van't Hoff-Plots für die Gleichgewichtskonstanten K_1 aller sechs Messserien berechnet mit Hilfe von Cu(I)-Fixspektren auf Basis dreier verschiedener Sätze an Superoxo- und Peroxo-Komplexspektren, welche unterschiedliche Ausbildungen an Superoxo- und Peroxo-Komplex repräsentieren. Der Van't Hoff-Plot mit den roten Datenpunkte beschreiben den grössten Linearitätsbereich und seine Datenpunkte streuen am wenigsten. Temperaturbereich von $T = -105^\circ\text{C}$ bis -45°C .

Die Speciesspektren, welche zum besten Satz gehören, wurden bereits in Abb. 4-64 für die Serie TPIMPC und in Abb. 4-65 für alle Serien TPIMPA bis TPIMPG präsentiert. Auf Grundlage letzterer konnte nicht nur der rot dargestellte Van't Hoff-Plot Abb. 4-66, sondern auch dessen bereinigter Van't Hoff-Plot Abb. 4-67 erstellt werden, welcher das Gleichgewicht Gl. 4-22 in einem Temperaturbereich von $T = -105^\circ\text{C}$ bis -35°C zu beschreiben vermag.

Die Methode zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten über das Massenwirkungsgesetz liefert, wie erwartet auch bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der berechneten fixen Speciesspektren, vorzügliche Resultate. Die Datenpunkte im Van't Hoff-Plot Abb. 4-67 weisen eine äusserst geringe Streuung auf, was sich auch am hervorragenden

Korrelationskoeffizienten von $R = 0.998$ erkennen lässt. Die Serie TPIMPC mit Sauerstoffvoll sättigung und einer Cu(I)-Komplextotalkonzentration von $6.594 \cdot 10^{-4}$ M besitzt den grössten Linearitätsbereich.

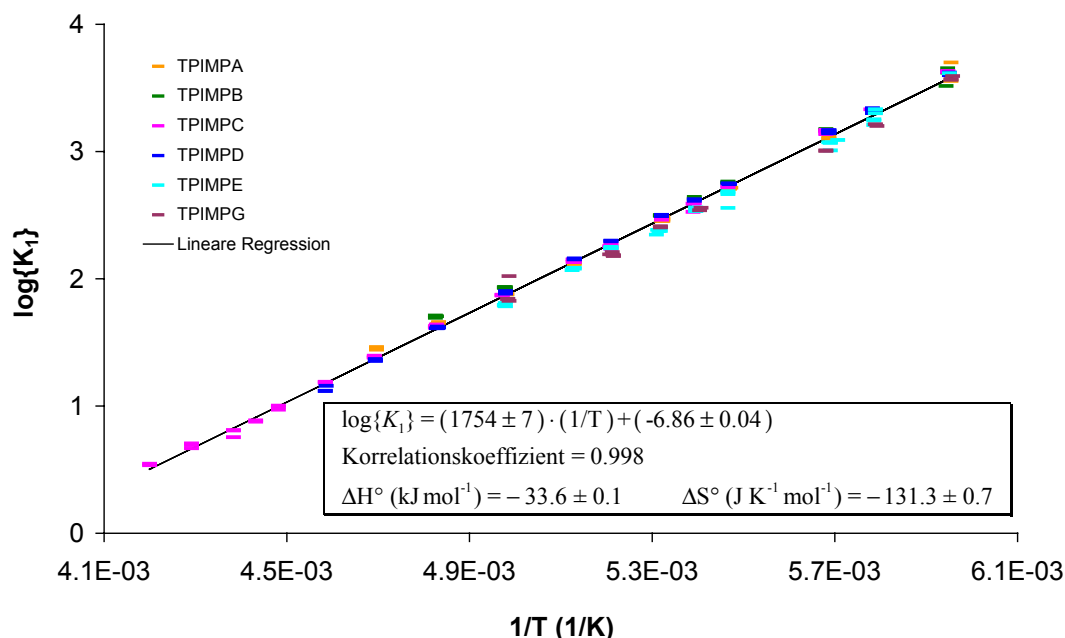


Abb. 4-67 Van't Hoff-Plot mit linearer Regressionsgeraden für alle Serien TPIMPA bis TPIMPG auf Basis der plausibelsten Cu(I)-, Superoxo- und Peroxo-Komplexspektren (Abb. 4-65). Die Datenpunkte repräsentieren die Gleichgewichtskonstanten für das Gleichgewicht Gl. 4-22 in einem Temperaturbereich von -105°C bis -35°C .

Die in Abb. 4-65 dargestellten plausibelsten Speciesspektren werden auch für die weiterführenden Berechnungen (siehe Kapitel 4.4.1.3) benötigt.

4.4.1.3 Weiterführende Berechnungen für den Tieftemperaturbereich

Mit Hilfe der Werte für die Gleichgewichtskonstanten K_1 (Gl. 4-22), auf Basis der plausibelsten Speciesspektren, lassen sich nun die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion k_2 (Gl. 4-23), welche den Zerfall des Superoxo-Komplexes unter Bildung des Peroxo-Komplexes beschreiben, bestimmen. Bei allen Temperaturen müssen die beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} der Gleichgewichtskonstanten K_1 genügen und so gross gewählt werden, dass ein schnelles, der kinetisch beobachtbaren Reaktion k_2 vorgelagertes Gleichgewicht vorliegt. Diese Bedingungen können erfüllt werden, indem man

$k_1=10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ setzt und k_{-1} über $k_{-1} = k_1 / K_1$ berechnet. Über den ganzen Temperaturbereich der Messung hinweg $-105 \leq T \leq -35^\circ\text{C}$ sind k_1 und k_{-1} somit grösser als die grösste mit dem Stopped-flow-Gerät messbare Geschwindigkeitskonstante.

Damit die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 erfolgreich berechnet werden können, bedarf es auch des Einbezugs der plausibelsten Spektren ins Modell. Es wurde bereits in Kapitel 4.4.1.2.1 erwähnt und in Abb. 4-65 gezeigt, dass die verschiedenen Messserien unterschiedlich hohe berechnete Superoxo- und Peroxo-Spektren aufweisen. Während dies zwar keinen Einfluss auf die Bestimmung von K_1 hat, müssen für weiterführende Berechnungen, wie z.B. der Bestimmung von k_2 (Hinreaktion Gl. 4-23) die Extinktionskoeffizienten aller Serien - wie im nachfolgenden Kapitel beschrieben - vereinheitlicht werden.

4.4.1.3.1 Durchführung der Konzentrationsanpassung

Zur Konzentrationsanpassung über die Extinktionskoeffizienten wurde die Serie TPIMPC als Referenzserie festgelegt. Erstens besitzt sie keine tiefe Cu(I)-Komplextotalkonzentration (wodurch sich der Cu(I)-Komplex gut einwiegen liess) und zweitens weist sie den grössten Linearitätsbereich aller Messserien auf. Bei der im folgenden beschriebenen Konzentrationsanpassung wird auf Extinktionswerte zurückgegriffen, welche aus einer provisorischen Anpassung für k_2 mit den ursprünglichen Cu(I)-Komplextotalkonzentrationen stammen. Dabei wurden die Messdaten an das aus den Gl. 4-22 und Gl. 4-23 (ohne Rückreaktion k_{-2}) bestehende Reaktionsmodell angepasst. Die aus den ersten Spektren bestimmten Specieskonzentrationen (auf Basis der plausibelsten Spektren) und der k_{-1} Wert (siehe oben, Kapitel 4.4.1.3) wurden zusammen mit dem jeweiligen Cu(I)-Komplexspektrum als vorgegebene Parameter "fix" in das Modell jeder anzupassenden Messdatei eingesetzt. Nach der Anpassungsrechnung für k_2 wurden die Extinktionskoeffizienten beim Maximum der Peroxo-Bande (541 nm) gegen die Messtemperatur aufgetragen und jene notiert, bei welcher der Peroxo-Komplex vollausgebildet vorliegt. Serienweise wurden durch diese ausgewählten Extinktionskoeffizienten jeweils Regressionsgeraden gelegt und anhand der Geradengleichung die Werte der Extinktionskoeffizienten bei -105°C berechnet (siehe Tab. 4-13). Der berechnete Wert des Extinktionskoeffizienten von 9054 der Serie C bei $T = -105^\circ\text{C}$ wurde als Referenz genommen. Die neuen Konzentrationen welche in Tab. 4-13 aufgeführt sind, wurden nach Gl. 4-28 berechnet.

$$[\text{Cu(I)-Komplex}]_{\text{neu}} = \frac{\text{EPS}_{\text{alt}}}{9054} \cdot [\text{Cu(I)-Komplex}]_{\text{alt}} \quad \text{Gl. 4-28}$$

Auf eine Neuberechnung der Gleichgewichtskonstanten K_1 mit den angepassten Konzentrationen aus Tab. 4-13 wurde verzichtet.

Serie	Bereich (°C)	EPS alt	[Cu(I)-Komplex] alt (M)	[Cu(I)-Komplex] neu (M)
TPIMPA	-105 bis -90	10871	$2.154 \cdot 10^{-4}$	$2.586 \cdot 10^{-4}$
TPIMPB	-105 bis -97	9377	$2.435 \cdot 10^{-4}$	$2.522 \cdot 10^{-4}$
TPIMPC	-105 bis -85	9054	$6.594 \cdot 10^{-4}$	$6.594 \cdot 10^{-4}$
TPIMPD	-105 bis -87	10421	$6.112 \cdot 10^{-4}$	$7.035 \cdot 10^{-4}$
TPIMPE	-105	8463	$7.284 \cdot 10^{-5}$	$6.809 \cdot 10^{-5}$
TPIMPG	-105 bis -85	10074	$1.330 \cdot 10^{-3}$	$1.480 \cdot 10^{-3}$

Tab. 4-13 Daten zur Konzentrationsanpassung. In der Tabelle aufgeführt sind die bisherigen Cu(I)-Komplextotalkonzentrationen, welche zur Bestimmung von K_1 hinreichend waren und die neuen Cu(I)-Komplextotalkonzentrationen, welche für die Bestimmung von k_2 , k_{-2} und K_2 verwendet werden. Enthalten sind auch Angaben zum Temperaturbereich (Bereich) in welchem jeweils die lineare Regression zwecks Bestimmung der Extinktionskoeffizienten bei $T = -105^\circ\text{C}$ durchgeführt wurde, sowie die alten Extinktionskoeffizienten (EPS).

4.4.1.3.2 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 werden, unter Verwendung der neuen angepassten Serienkonzentrationen aus Tab. 4-13, zuerst auf Basis eines vereinfachten Reaktionsmodells bestimmt. Dieses besteht aus den Gl. 4-22 und Gl. 4-23 (ohne Rückreaktion k_{-2}) und vermag die Messdaten aller Serien im tiefsten Temperaturbereich (ca. -97°C bis -105°C) korrekt zu repräsentieren. Dieses vereinfachte Modell soll dazu dienen, anhand der damit verbundenen Extinktionskoeffizienten, für jede der Messserien den Bereich zu bestimmen, ab welchem eine mit k_{-2} bezeichnete Rückreaktion (Gl. 4-23) einbezogen werden muss.

Da eine Konzentrationsanpassung durchgeführt wurde und nun die Extinktionskoeffizienten aller Serien im tiefsten Temperaturbereich mit jenen der Serie TPIMPC übereinstimmen, werden nun nicht mehr serienspezifische berechnete Fixspektren, sondern nur noch das berechnete Cu(I)-Komplexspektrum sowie das berechnete Superoxo-Komplexspektrum der Serie TPIMPC verwendet (siehe Abb. 4-64). Das berechnete Cu(I)-Komplexspektrum wird im tiefen Temperaturbereich um -105°C herum, wo nur wenig freier Cu(I)-Komplex vorhanden ist, als Fixspektrum ins Modell einbezogen. Das berechnete Superoxo-Komplexspektrum wird bei wärmeren Temperaturen (z.B. Serie TPIMPA: $T \geq -72^{\circ}\text{C}$), wo nur noch wenig Superoxo-Komplex ausgebildet wird, als Fixspektrum ins Modell einbezogen. Im Temperaturbereich dazwischen wurde entweder das Cu(I)-Komplexspektrum oder das Superoxo-Komplexspektrum als Fixspektrum ins Modell einbezogen. Dabei wurden bei jeder Messdatei beide Varianten geprüft und durch Vergleichen der berechneten Spektren die schlechtere verworfen.

Bevor aber die Anpassungsrechnungen mit dem vereinfachten Modell für k_2 durchgeführt werden konnten, musste zuerst die entsprechend angepasste Cu(I)-Totalkonzentration sowie die O_2 -Totalkonzentration in den Modelldatensatz jeder einzelnen Messdatei kopiert werden. Der Temperaturabhängigkeit der Dichte des Lösungsmittels wurde dabei Rechnung getragen. Auch das berechnete Cu(I)-Komplexspektrum resp. Superoxo-Komplexspektrum der Serie C sowie der k_1 Wert (siehe Kapitel 4.4.1.3) wurden als vorgegebene Parameter "fix" in das Modell jeder anzupassenden Messdatei aufgenommen.

An dieser Stelle wurde eine erste provisorische Serienrechnung mit den angepassten Modelldaten in SPECFIT durchgeführt. Wie zu erwarten war, wiesen die dabei berechneten Speciesspektren Fremdanteile auf. Unter Berücksichtigung der Totalkonzentrationen wurde deshalb die Konzentration des Peroxo-Komplexes durch Handanpassung solange iterativ verfeinert, bis die berechneten Speciesspektren keine gegenseitigen Anteile oder sogar negative Extinktionskoeffizienten mehr aufwiesen. Als Schätzwerte dienten dabei die Konzentrationen an Peroxo-Komplex, welche aus den ersten Spektren berechnet wurden (siehe Kapitel 4.4.1.2.1).

Nachdem alle Serien auf oben beschriebene Weise berechnet werden konnten, wurden aus allen berechneten Peroxo-Komplexspektren die Extinktionskoeffizienten am Maximum bei 541 nm gegen die Messtemperatur aufgetragen (siehe Abb. 4-68).

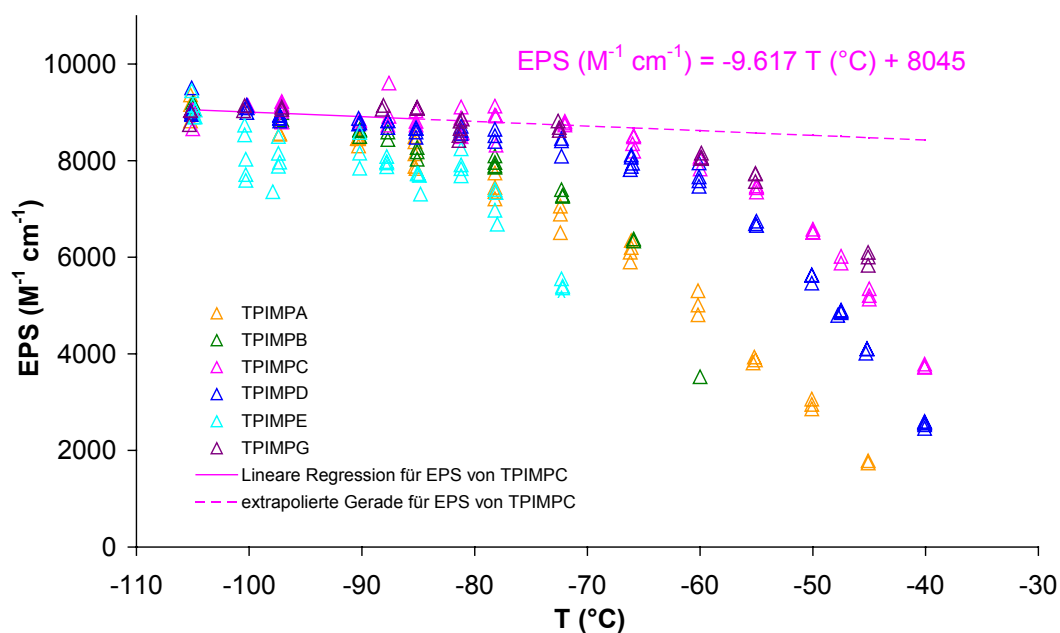


Abb. 4-68 Berechnete Extinktionskoeffizienten beim Maximums der Peroxo-Bande (541 nm) der Serien TPIMPA bis TPIMPG mit angepassten Konzentrationen (siehe Tab. 4-13) auf Basis des Reaktionsmodells bestehend aus Gl. 4-22 und Gl. 4-23 (ohne Rückreaktion k_2). Eingezeichnet sind ebenfalls die Regressionsgerade für die Extinktionskoeffizienten der Serie TPIMPC im Temperaturbereich von -105°C bis -85°C (durchgezogen) und die daraus hervorgehende extrapolierte Gerade (gestrichelt) für wärmere Temperaturen.

Anhand Abb. 4-68 lässt sich nun festlegen, von wo an eine Rückreaktion k_2 (siehe Gl. 4-23) notwendig ist, um die Messdaten richtig nachmodellieren zu können. Bei den folgenden Temperaturen und allen nachfolgenden, wärmeren Temperaturen muss eine Rückreaktion k_2 eingeführt werden:

TPIMPA: -97.3°C	TPIMPC: -65.9°C	TPIMPE: -100.4°C
TPIMPB: -97.1°C	TPIMPD: -78.2°C	TPIMPG: -59.9°C

Tab. 4-14 Serienspezifische Temperaturen ab welchen das vereinfachte Modell bestehend aus Gl. 4-22 und Gl. 4-23 (ohne Rückreaktion k_2) um eine Rückreaktion k_2 erweitert werden muss

Die k_2 -Werte aller Messdateien, welche bei Temperaturen kleiner als dem in Tab. 4-14 aufgeführten serienspezifischen Wert aufgenommen wurden, fließen direkt in den endgültigen

Eyring-Plot für k_2 (Abb. 4-69) und in die weiterführenden Berechnungen ein, deren Resultate in Tab. 4-17 und Tab. 4-16 aufgeführt werden. Die k_2 -Werte und die damit verbundenen k_1 Werte aller anderen Messdateien, müssen wie nachfolgend beschrieben ermittelt werden.

Für das vollständige Reaktionsmodell bestehend aus den Gleichungen Gl. 4-22 und Gl. 4-23 existieren zwei gängige Möglichkeiten zur Bestimmung von k_2 . Bei beiden Methoden werden die Parameter k_1 und k_{-1} unverändert als "fix" im Modell belassen. Ebenfalls wird jeweils für die "variabel" belassene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 ein Schätzwert ins Modell eingesetzt.

- Bei der ersten Methode wird das berechnete Peroxo-Spektrum jeweils "fix" zusammen mit einem Schätzwert für die variable Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 ins Reaktionsmodell eingesetzt. Dieses Vorgehen besitzt den Vorteil, dass die variablen Parameter aller Modelldatensätze des vollständigen Reaktionssystems mittels schneller Serienberechnung an den Messdatensatz angepasst werden können. Nachteilig sind aber z.T. gut sichtbare Abweichungen im Extinktions-Zeit-Verlauf zwischen Modell und Messdatensatz, welche in Kauf genommen werden müssen, da durch fixen Einbezug des berechneten Peroxo-Spektrums der Serie C dessen Temperaturabhängigkeit nicht berücksichtigt werden kann.

Es existiert eine zweite, weitaus zeitaufwändigere Auswertungsmethode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 , welche die Temperaturabhängigkeit des Peroxo-Spektrums berücksichtigt.

- Bei der zweiten Methode wird kein fixes berechnetes Peroxo-Spektrum ins Modell miteinbezogen, sondern nur der Extinktionskoeffizient für das zu berechnende Peroxo-Spektrum beim Maximum der Peroxo-Bande (541 nm) vorgegeben. Um diese Vorgabe zu erfüllen, muss in jedem Modelldatensatz der Wert von k_2 so lange von Hand angepasst werden, bis der damit verknüpfte Wert des Extinktionskoeffizienten mit dem Sollwert übereinstimmt. Die Sollwerte werden mit Hilfe einer linearen Regressionsgeraden (Gl. 4-29, siehe auch Abb. 4-68) auf Basis aller bereits oben mit dem vereinfachten Modell (ohne k_2) in einem Temperaturbereich von -105°C bis -85°C (Vollausbildung des Peroxo-Komplexes) bestimmten Extinktionskoeffizienten der Serie TPIMPC berechnet.

$$\text{EPS (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)} = -9.617 T (^{\circ}\text{C}) + 8045$$

Gl. 4-29

In der vorliegenden Arbeit wurde die zweite Methode zur Bestimmung von k_2 und k_2 bei jenen Temperaturen herangezogen, welche eine durch k_2 charakterisierte Rückreaktion erfordern. Wie bereits kurz erläutert wurde, ist diese Methode äusserst zeitaufwändig da alle Modelldatensätze von Hand angepasst werden. Nichtsdestotrotz können durch die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des berechneten Peroxo-Spektrums aber i.d.R. bessere Anpassungen der Modell- an die Messdatensätze erzielt werden.

Mit der zweiten Methode konnten erfolgreich die fehlenden k_2 und k_2 Werte aller Serien TPIMPA bis TPIMPG berechnet und in den Eyring-Plot für k_2 (Abb. 4-69) resp. den Eyring-Plot für k_2 (Abb. 4-72) eingetragen werden. Die kinetischen und thermodynamischen Parameter, welche sich aus den linearen Regressionsgeraden des Van't Hoff-Plots Abb. 4-67 und den beiden Eyring-Plots Abb. 4-69 und Abb. 4-72 berechnen lassen, werden in den Tab. 4-17 und Tab. 4-16 aufgeführt.

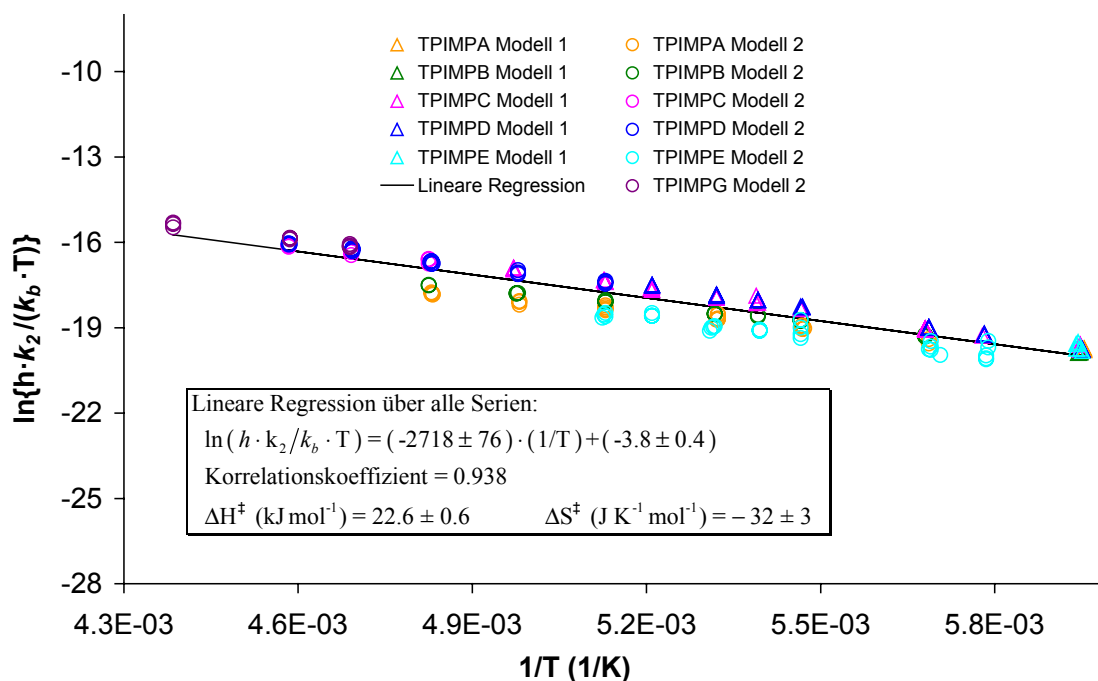


Abb. 4-69 Eyring-Plot der Hinreaktion k_2 (vgl. Gl. 4-23) aller Serien TPIMPA bis TPIMPG. Der maximale Temperaturbereich erstreckt sich von $T = -105^{\circ}\text{C}$ bis -45°C . Zwischen den Serien TPIMPA, TPIMPB und TPIMPE und den Serien TPIMPC, TPIMPD und TPIMPG existieren geringfügige Unterschiede, auf welche im Text eingegangen wird. Modell 1 besteht aus Gl. 4-22 sowie der Hinreaktion Gl. 4-23. Modell 2 besteht aus den vollständigen Gleichungen Gl. 4-22 und Gl. 4-23.

Der Eyring-Plot für k_2 (Abb. 4-69), auf Basis der Hinreaktion Gl. 4-23, ist sehr hilfreich zur Beurteilung des postulierten Reaktionsschrittes (Umwandlung des Superoxo- in den Peroxo-Komplex). Bei einem für mehrere Konzentrationsbereiche gültigen postulierten Reaktionsschritt mit entsprechendem Geschwindigkeitsgesetz, sollten bei jeder Messtemperatur T die k Werte aller Messserien gleich gross sein und keine Konzentrationsabhängigkeit zu den beteiligten Species aufweisen (z.B. bezüglich der Cu(I)-Komplekonzentration). Die im Eyring-Plot aufgezeichneten k Werte aller Serien für den durch die Geschwindigkeitskonstanten k_2 charakterisierten Reaktionsschritt sollten somit idealerweise eine Gerade beschreiben.

Betrachtet man den Eyring-Plot ($\ln((k_2(T) \cdot h)/(k_B \cdot T))$ vs. $1/T$) für k_2 (Abb. 4-69), erkennt man, dass die k Werte im dargestellten Temperaturbereich von $T = -105^\circ\text{C}$ bis -45°C eine Gerade beschreiben und nur geringfügig streuen. Der postulierte Reaktionsmechanismus ist somit grundsätzlich gültig. Bei zunehmend wärmerer Temperatur liegen die k_2 Werte der Messserien mit einer hohen Cu(I)-Komplextotalkonzentration (TPIMPC, TPIMPD und TPIMPG mit $[(\text{L}^{\text{N}4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{I}}]^+ = 6.594 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ bis $1.480 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) geringfügig oberhalb der Regressionsgeraden und die k_2 Werte mit einer tiefen Cu(I)-Komplextotalkonzentration (TPIMPA, TPIMPB und TPIMPE mit $[(\text{L}^{\text{N}4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{I}}]^+$ von $2.586 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ bis $6.809 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), geringfügig unterhalb derselben. Bei der tiefsten Messtemperatur um -105°C liegen alle k_2 Werte auf der Regressionsgeraden. Die Abweichungen sind allerdings gering, stellen den postulierten Reaktionsmechanismus bestehend aus Gl. 4-22 und Gl. 4-23 keinesfalls in Frage und rühren sehrwahrscheinlich daher, dass die Serien mit einer niedrigeren Cu(I)-Komplextotalkonzentration mit zunehmend höheren Temperaturen stärker vom Reaktionsmodell aus dem mittleren Temperaturbereich (welches nicht ermittelt werden konnte; siehe Kapitel 4.4.1.1) beeinflusst werden als die Serien mit einer höheren Cu(I)-Komplextotalkonzentration. Indiz dafür liefern die folgenden zwei Beobachtungen:

- Bei genauer Betrachtung kann man erkennen, dass die Differenz der k_2 Werte zwischen den Serien mit einer hohen Cu(I)-Komplextotalkonzentration und den Serien mit einer niedrigeren Cu(I)-Komplextotalkonzentration mit zunehmender Temperatur leicht grösser wird.
- Die Serien mit einer hohen Cu(I)-Komplextotalkonzentration besitzen einen geringfügig grösseren Linearitätsbereich ($T = -105^\circ\text{C}$ bis -45°C) der k_2 Werte im Eyring-Plot (Abb. 4-69) als die Serien mit einer niedrigeren Cu(I)-Komplextotalkonzentration ($T = -105^\circ\text{C}$ bis -66°C).

Dass der postulierte Reaktionsmechanismus die Messdateien des $L^{N4}OH$ -Systems richtig zu modellieren vermag, zeigt erstens die erfolgreiche Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_1 (siehe Gl. 4-22) für welche ein Van't Hoff Plot erstellt werden konnten, dessen lineare Regression kleine Streuungen aufweist und thermodynamische Parameter mit kleinen Standardabweichungen liefert. Zweitens sind auch die weiteren kinetischen und thermodynamischen Parameter des $L^{N4}OH$ -Systems, welche die Bildungsreaktion k_2 des Peroxo-Komplexes und seine Rückreaktion k_{-2} zum Superoxo-Komplex beschreiben, ähnlich zu jenen des TMPA-Systems (siehe Tab. 4-17).

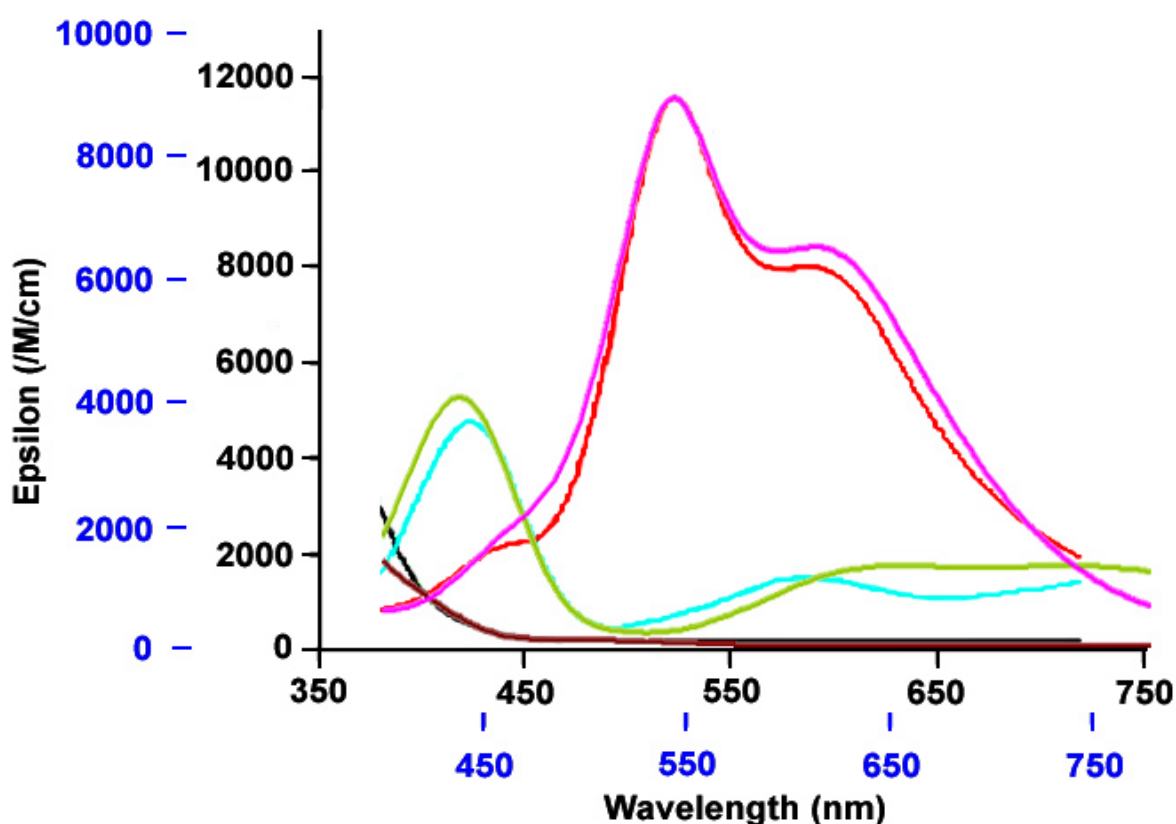


Abb. 4-70 Der Vergleich der berechneten Spektren des $L^{N4}OH$ -Systems mit jenen des TMPA-Systems auf Basis des Reaktionsmodells bestehend aus Gl. 4-22 und Gl. 4-23 für $T = -90^\circ\text{C}$ in THF zeigt, dass die Form der Banden hervorragend miteinander übereinstimmen. Die berechneten Spektren des $L^{N4}OH$ -Systems liegen lediglich zu höheren Wellenlängen hin verschoben und sind wenig kleiner. Die Achsenbeschriftungen in schwarzer Farbe gilt für das **TMPA**- und jene mit blauer Farbe für das **$L^{N4}OH$** -System.

TMPA-System: — = Cu(I)-, — = Superoxo- und — = Peroxo-Komplex
 $(L^{N4}OH)Cu$ -System: — = Cu(I)-, — = Superoxo- und — = Peroxo-Komplex

Dass das $L^{N4}OH$ -System den gleichen postulierten Reaktionsmechanismus (bestehend aus den Gl. 4-22 und Gl. 4-23) wie das TMPA-System^[49, 52] besitzt, wird auch durch die Übereinstimmung der berechneten Spektren der beiden Systeme untermauert (siehe Abb. 4-70). Die Übereinstimmung in der Bandenform des Peroxo-Komplexes zwischen dem $L^{N4}OH$ - und dem TMPA-System ist frappant. Auch die Cu(I)-Komplexbande $[(L^{N4}OH)Cu^I]^+$ und die Superoxo-Komplexbande $[(L^{N4}OH)Cu^{II}O_2]^+$ besitzen die gleich charakteristischen Formen wie jene des TMPA-Systems. Das Maximum der Peroxo-Komplexbande des $Cu(L^{N4}OH)$ -Systems (541 nm; rosarot in Abb. 4-70) ist im Vergleich zur Peroxo-Komplexbande $[(TMPA)Cu^{II}]_2O_2^{2+}$ (522 nm; rot) um 19 nm zu höheren Wellenlängen verschoben und mit $8912\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ kleiner als jene von TMPA mit $11600\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Auch die Cu(I)-Komplexbande $[(L^{N4}OH)Cu^I]^+$ und die Superoxo-Komplexbande $[(L^{N4}OH)Cu^{II}O_2]^+$ haben ihr Maximum bei höheren Wellenlängen.

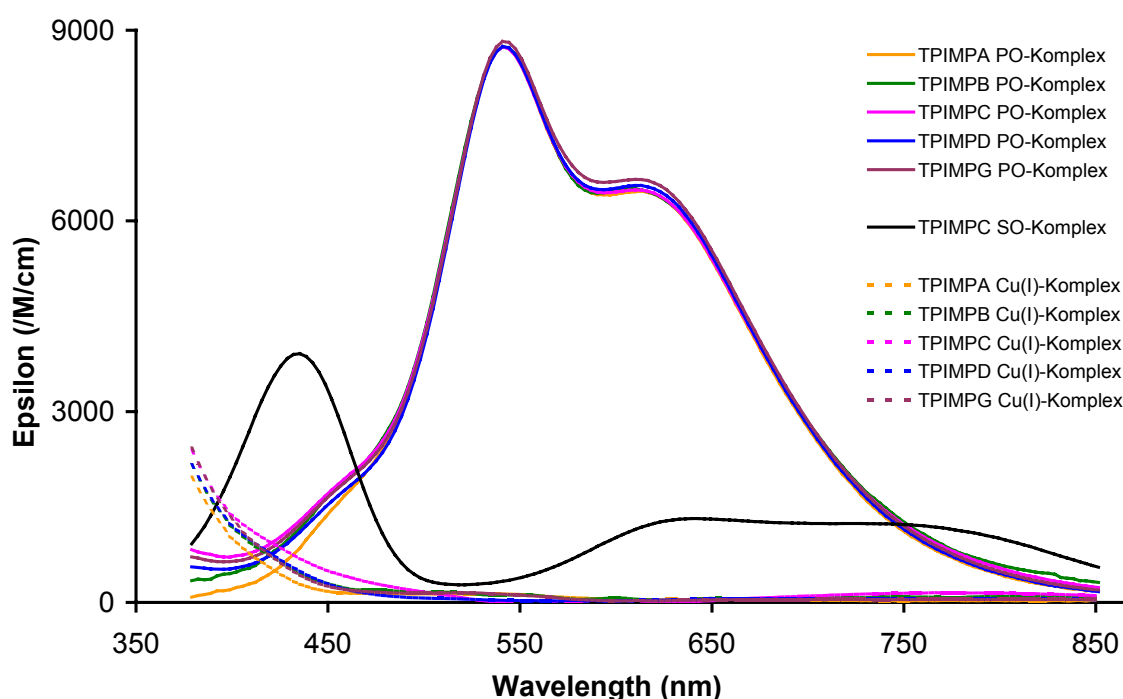


Abb. 4-71 Vergleich der berechneten Spektren aller Serien des $L^{N4}OH$ -Systems auf Basis des Reaktionsmodells bestehend aus Gl. 4-22 und Gl. 4-23 (mit Rückreaktion wo notwendig) für eine Messtemperatur von $T = -72^\circ\text{C}$. Die berechneten Spektren aller Serien stimmen gut miteinander überein. Alle Serien wurden bei dieser Messtemperatur mit dem fixen Superoxo-Spektrum der Serie TPIMPC ausgewertet. Die Serie TPIMPE lässt sich bei dieser Temperatur nicht mehr bezüglich k_2 auswerten.

Die Anzahl der signifikanten Eigenvektoren des reduzierten Datensatzes entspricht der Anzahl farbiger Species welche im postulierten Reaktionsmechanismus enthalten sind. Dies lässt sich einerseits in Abb. 4-63 (EFA-Darstellung und Eigenvektoren der V-Matrix) und andererseits in Abb. 4-71 erkennen.

In Abb. 4-71 werden die berechneten Spektren der Serien TPIMPA bis TPIMPG für eine Temperatur von $T = -72^\circ\text{C}$ übereinandergelegt. Die Serie TPIMPE lässt sich bei dieser Temperatur nicht mehr bezüglich k_2 auswerten. Der Vergleich der berechneten Cu(I)-Komplexspektren und Peroxo-Komplexspektren zeigt, dass zwischen den Serien keine signifikanten Unterschiede vorhanden sind und somit kein signifikantes Nebenprodukt mit einer Cu(I)-konzentrationsabhängigen Ausbildung in den Messdaten vertreten ist.

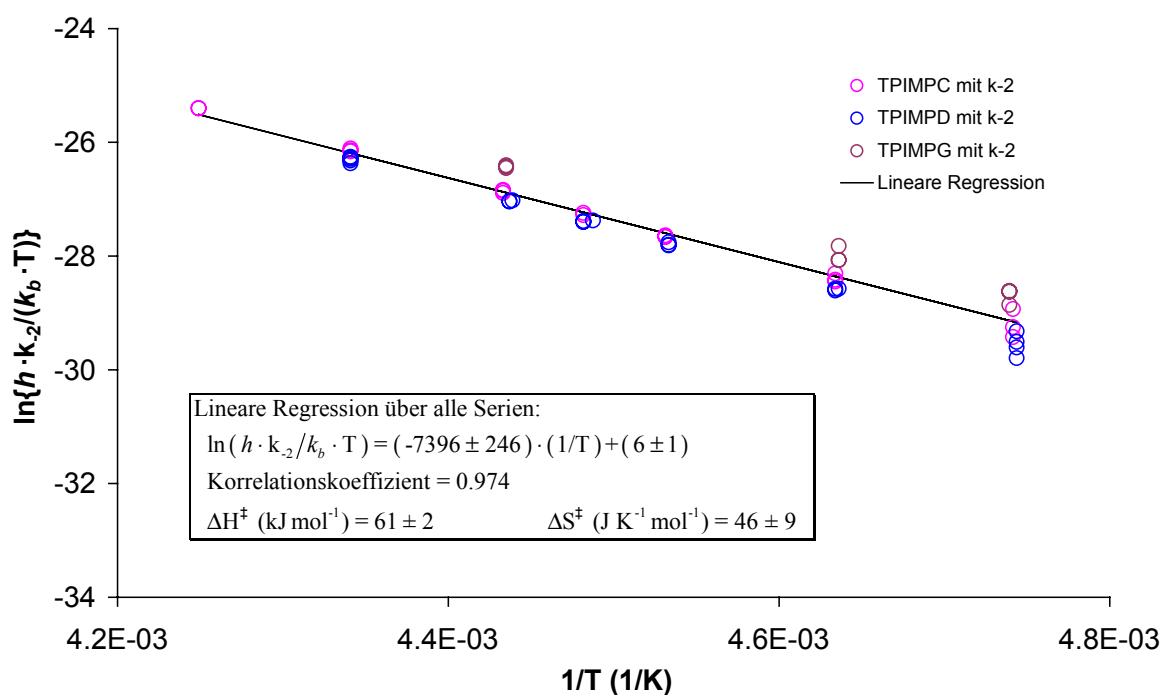


Abb. 4-72 Eyring-Plot der Rückreaktion k_2 (vgl. Gl. 4-23). Der maximale Temperaturbereich erstreckt sich von $T = -35^\circ\text{C}$ bis -60°C . In diesem Temperaturbereich lassen sich nur noch die Messdateien der Serien mit hoher Cu(I)-Komplextotalkonzentration sinnvoll nach dem vollständigen Reaktionsmodell bestehend aus Gl. 4-22 und Gl. 4-23 auswerten.

Der Eyring-Plot der Rückreaktion k_2 (vgl. Gl. 4-23) ist in Abb. 4-72 dargestellt und weist Linearität im Temperaturbereich von $T = -35^\circ\text{C}$ bis -60°C auf. In diesem Temperaturbereich, lassen sich nur noch die Messdateien der Serien mit hoher Cu(I)-Komplextotalkonzentration

(Serien TPIMPC, TPIMPD und TPIMPG) nach dem vollständigen Reaktionsmodell bestehend aus Gl. 4-22 und Gl. 4-23 auswerten, ohne dass die berechneten Speziesspektren negative Anteile aufweisen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Messdateien der Serien mit einer niedrigen Cu(I)-Komplextotalkonzentration (Serien TPIMPA, TPIMPB und TPIMPE) viel stärker durch das Reaktionsmodell aus dem mittleren Temperaturbereich beeinflusst werden, als die Serien mit einer hohen Cu(I)-Komplextotalkonzentration.

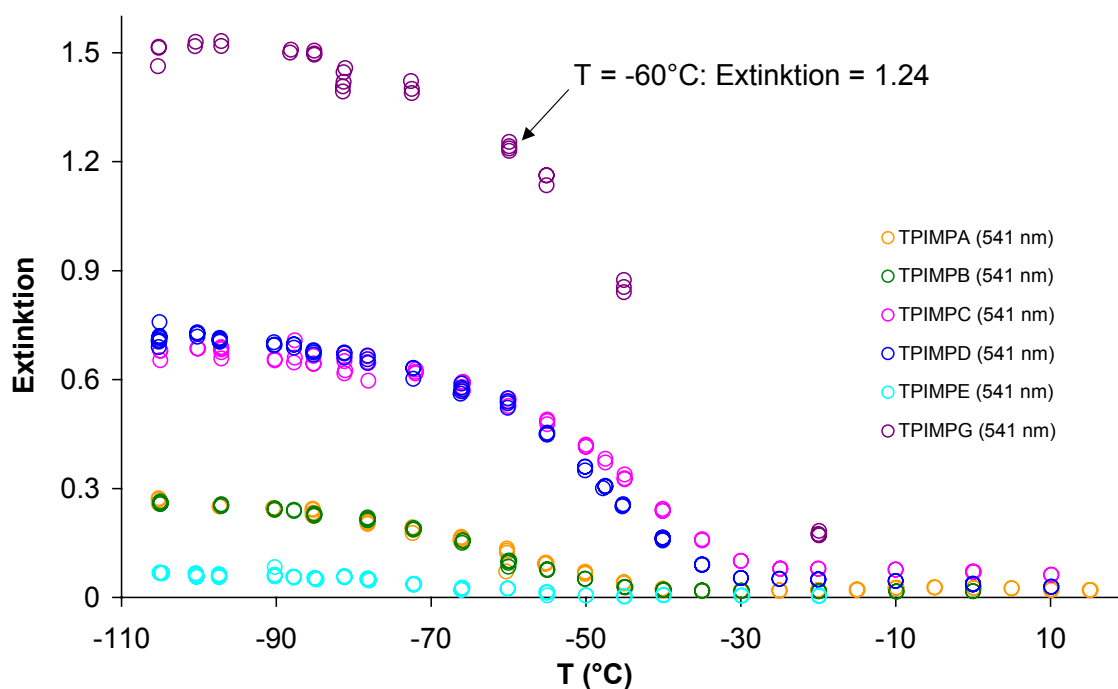


Abb. 4-73 Temperaturabhängige Extinktionen der Originaldaten aller Messserien beim Maximum der Peroxo-Komplexbande (541 nm). Die Extinktionen der Serie TPIMPG liegen im Temperaturbereich von -105°C bis -70°C alle weit über dem Wert 1. Erst bei Temperaturen von $T \geq -60^{\circ}\text{C}$ und somit Extinktionen ≤ 1.24 liefert die Anpassung für k_2 sinnvolle Werte (siehe Abb. 4-74)

Abschliessend bleibt der Vollständigkeit halber noch zu erwähnen, dass die Messwerte der Serie TPIMPG im Temperaturbereich von -105°C bis -72°C weder im Eyring-Plot für k_2 (Abb. 4-69) noch bei der Berechnung der Regressionsgeraden für k_2 berücksichtigt wurden. Wie aus Abb. 4-74 ersichtlich wird, verläuft in diesem Temperaturbereich die Bildung des Peroxo-Komplexes (ausgehend vom Superoxo-Komplex) zu schnell, womit im Eyring-Plot die entsprechenden k_2 Werte der Serie TPIMPG, im Vergleich zu den Werten der Serien TPIMPC und TPIMPD, zu hoch liegen. Erst bei Temperaturen von $T \geq -60^{\circ}\text{C}$ stimmen die k_2 -Werte der

Serie TPIMPG mit jenen von TPIMPC und TPIMPD überein. Aus Abb. 4-73, in welcher die Extinktionsmaxima der Peroxo-Komplexe bei 541 nm aller Serien gegen die Temperatur aufgetragen werden, lässt sich entnehmen, dass die Werte der Extinktionen der Serie TPIMPG im Temperaturbereich von -105°C bis -72°C sich im Bereich von 1.53 bis 1.40 bewegen und damit weitaus grösser als 1 und die Extinktionen aller anderen Serien sind.

Im Bereich von -105°C bis -85°C liegt der Peroxo-Komplex der Serie TPIMPG vollausgebildet vor. Bei einer Temperatur von -60°C wird der Peroxo-Komplex von TPIMPG nicht mehr vollausgebildet und besitzt daher eine tiefere Extinktion von 1.24. Offensichtlich liegen alle Messdateien mit Extinktionen ≥ 1.4 ausserhalb des Linearitätsbereichs der Mess- und Analysenmethode.

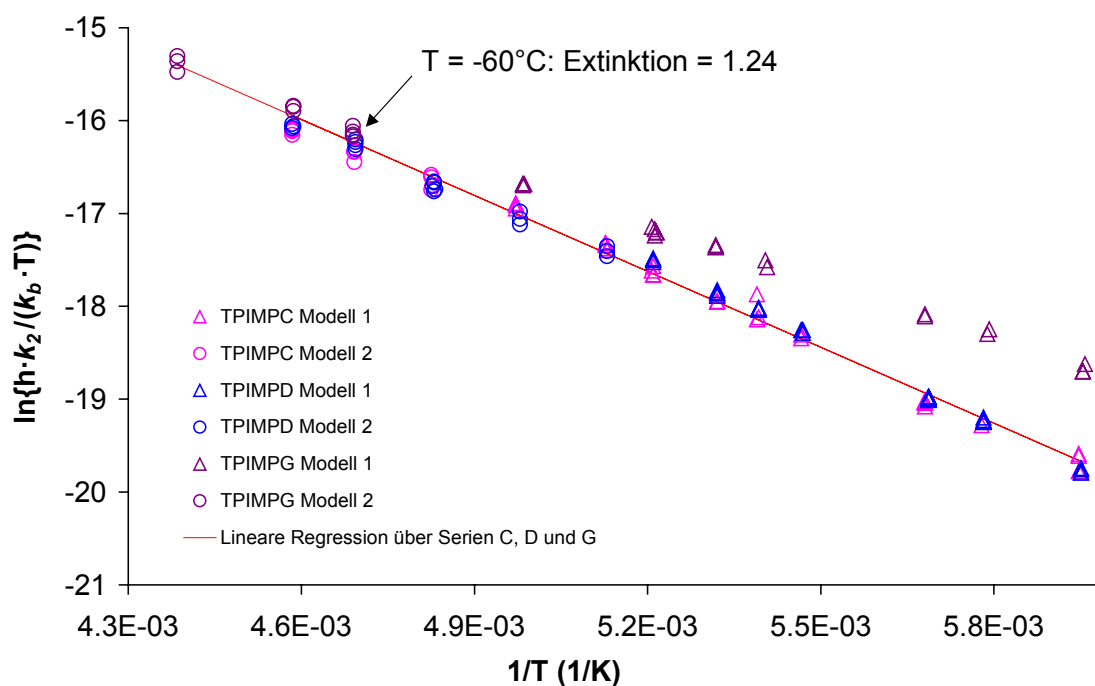


Abb. 4-74 Ausschnitt aus dem Eyring-Plot für die Anpassung von k_2 (Abb. 4-69). Erst bei einer Temperatur von -60°C liefert die Anpassung für k_2 auf Basis von Gl. 4-22 und Gl. 4-23 sinnvolle Werte für die Messserie TPIMPG, welche mit den Werten der anderen Messserien mit hoher Cu(I)-Komplextotalkonzentration (TPIMPC TPIMPD) übereinstimmen.

Nichtsdestotrotz lieferte die Bestimmung von K_1 auch für die Messserie TPIMPG im Temperaturbereich von -105°C bis -72°C keine von den anderen Serien abweichenden Resultate. Dies ist der Tatsache zuzuschreiben, dass man K_1 über das Massenwirkungsgesetz via erste gemessene Spektren bestimmt hat, welche durchwegs Extinktionen aufweisen, welche

noch innerhalb des Linearitätsbereichs der Messmethode liegen. Die maximale Extinktion aller Messdateien der Serie TPIMPG im ersten Spektrum, wird bei der Superoxo-Bande (435.4 nm), bei einer Temperatur von -105.3°C erreicht und beläuft sich auf 1.109. Dieser Wert wird im ganzen registrierten Wellenlängenbereich auch bei wärmeren Temperaturen unter dominierender Präsenz der Peroxo-Bande in den ersten Spektren nicht überschritten.

4.4.1.4 Der Hochtemperaturbereich ($T = -25$ bis $+25^{\circ}\text{C}$) des $\text{L}^{\text{N}4}\text{OH}$ -Systems:

Das Reaktionssystem bestehend aus den Gleichungen Gl. 4-22, Gl. 4-23 und Gl. 4-24, welches das $\text{L}^{\text{N}4}\text{OH}$ -System im Tieftemperaturbereich zu beschreiben vermag, kollabiert im Hochtemperaturbereich ($T = -25$ bis $+25^{\circ}\text{C}$) zu einer einzigen Reaktion Gl. 4-25. Diese beschreibt die direkte Bildung des Dimers $[(\text{L}^{\text{N}4}\text{O}^-)\text{Cu}]_2(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4)_2$ ausgehend von Cu(I)-Komplex $[(\text{L}^{\text{N}4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{I}}]^+$ und O_2 .

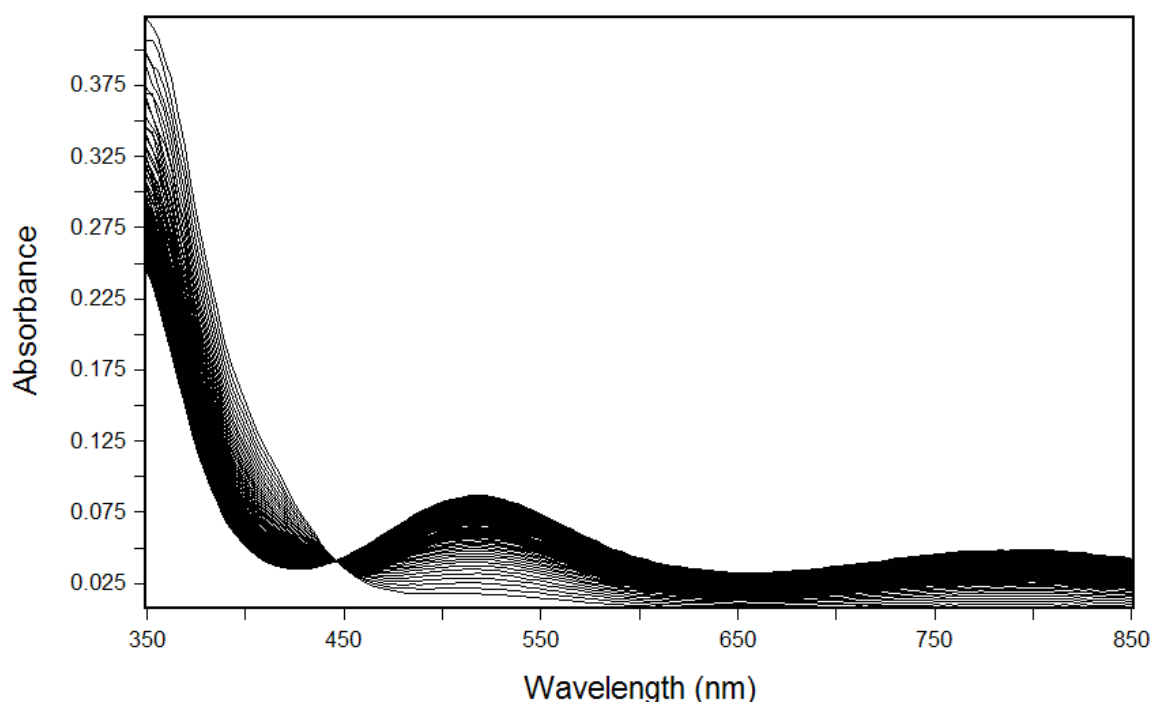


Abb. 4-75 Originalspektren der Oxygenierung des Komplexes $[(\text{L}^{\text{N}4}\text{OH})\text{Cu}^{\text{I}}]^+$ für die Serie TPIMPJ mit Sauerstoffvollsättigung für eine Temperatur von $T = -0.3^{\circ}\text{C}$ in THF. Es lassen sich nebst der Bande des freien Cu(I)-Komplexes bei ca. 350 nm zwei Banden bei 518 und 793 nm erkennen, welche dem Dimer zugeschrieben werden können (vgl. Abb. 4-77). Serie TPIMPJ mit $T = -0.3^{\circ}\text{C}$: $[\text{Cu(I)-Komplex}] = 6.263 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 4.154 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Abb. 4-75 zeigt die Originalspektren der Oxygenierung des Komplexes $[(L^{N4}OH)Cu^I]^+$ bei $T = -0.3^\circ\text{C}$ in THF. Deutlich zu erkennen sind die breite Bande des freien Cu(I)-Komplexes bei ca. 350 nm sowie die zwei Banden bei 518 und 793 nm. Die zwei Banden gehören zum purpurfarbenen, Phenoxo-verbrückten Dimer (siehe Abb. 4-60).

Bei den tiefsten Temperaturen um -25°C lassen sich in wenigen Messdateien der Serien TPIMPH, TPIMPI und TPIMPJ, im Extinktions-Zeit-Plot für 518 nm (Maximum der Bande des Dimers), noch wenige Punkte einer sehr schnellen Reaktion erkennen, welche eliminiert werden mussten. Diese Punkte rühren von der Bildung des Peroxo-Komplexes her, welcher aber nur noch in sehr geringen Mengen ausgebildet wird. Nach Elimination dieser Punkte ist in den betroffenen Datensätzen und allen anderen zur Auswertung verwendeten Datensätzen keine Evidenz mehr für die Existenz eines sichtbaren Zwischenprodukts vorhanden.

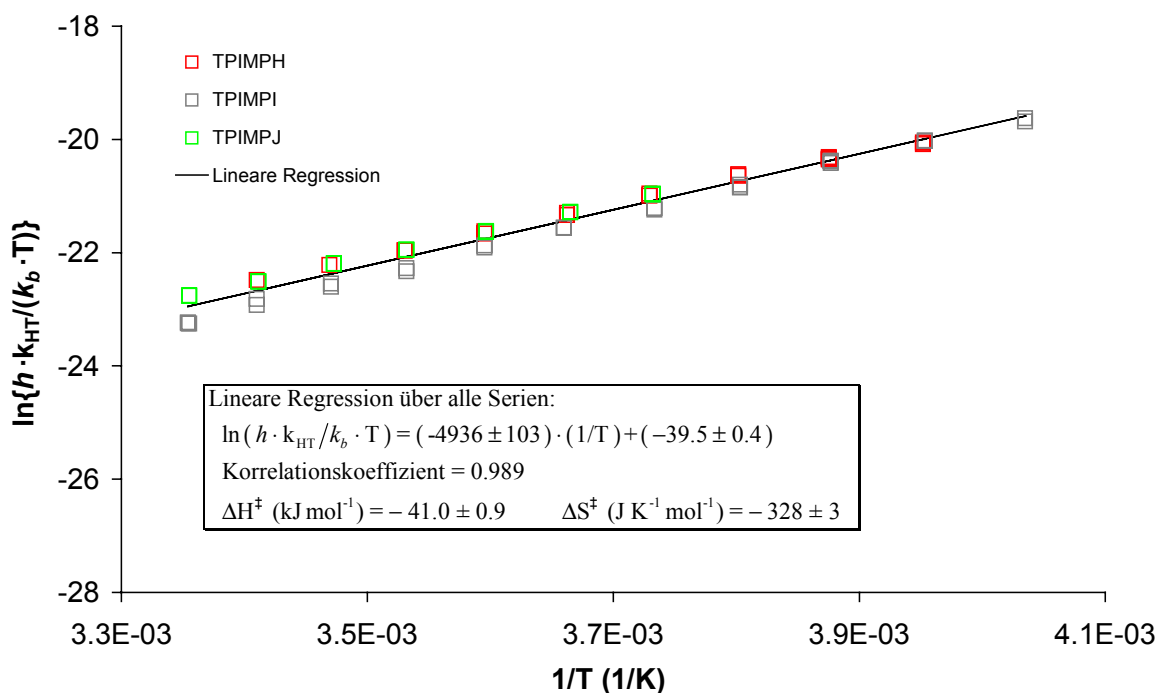


Abb. 4-76 Eyring-Plot der Bildungsreaktion des Endproduktes Gl. 4-25. Der maximale Temperaturbereich erstreckt sich von $T = -25^\circ\text{C}$ bis $+25^\circ\text{C}$.

Durch Anpassung der Modelldaten an die spektralen Daten der drei Messerien TPIMPH, TPIMPI und TPIMPJ konnten auf Grundlage von Gl. 4-25 die Geschwindigkeitskonstanten k_{HT} (siehe Tab. 4-16) berechnet werden. Im Eyring-Plot (Abb. 4-76), für die durch k_{HT}

charakterisierte Bildungsreaktion des Dimers, ist keine Konzentrationsabhängigkeit zu erkennen. Die lineare Regression zeigt kleine Streuungen und liefert kinetische Parameter mit kleinen Standardabweichungen (siehe Tab. 4-16).

Abb. 4-77 zeigt die berechneten Spektren der Sauerstoffsättigungsreihe TPIMPJ für eine Temperatur von $T = -0.3^\circ\text{C}$. Im berechneten Spektrum lassen sich die Banden bei ca. 350 nm (freier Cu(I)-Komplex), 518 nm ($\epsilon = 1540 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Dimer) und 793 nm ($\epsilon = 860 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Dimer) welche bereits in den Originalspektren erkannt werden konnten, wiederfinden.

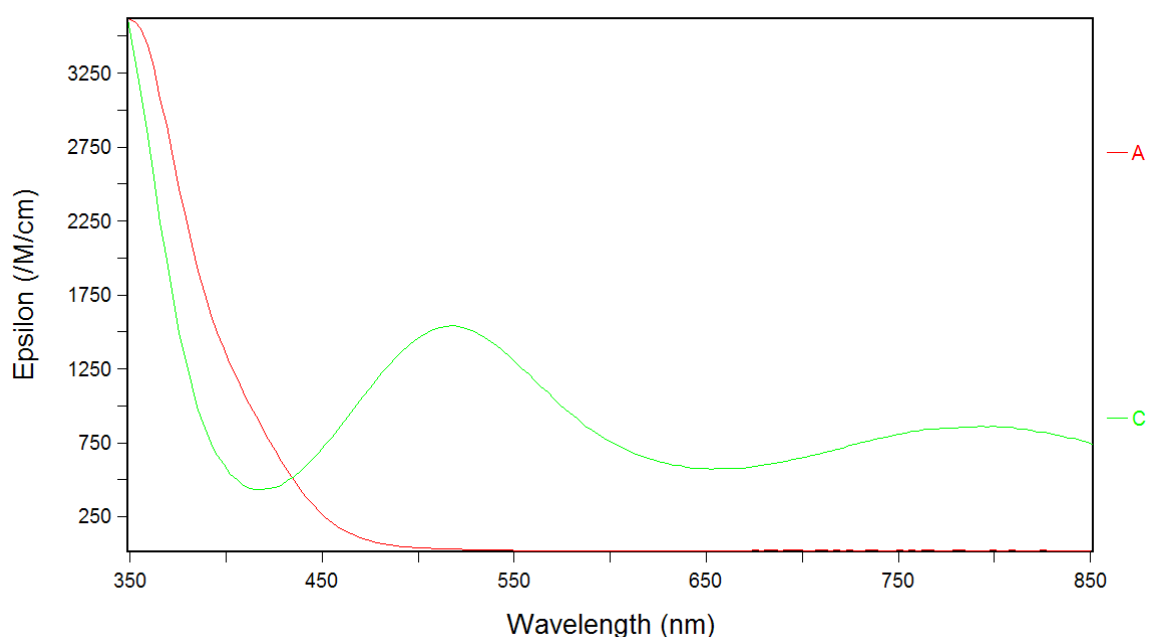


Abb. 4-77 Berechnete Spektren der Oxygenierung des Komplexes $[(L^{N4}OH)Cu^I]^+$ für die Serie TPIMPJ mit Sauerstoffvoll-sättigung für eine Temperatur von $T = -0.3^\circ\text{C}$ in THF. Der Cu(I)-Komplex mit der Bande im niedrigsten Wellenlängenbereich (ca. 350 nm) reagiert ohne UV-VIS spektroskopisch erkennbares Zwischenprodukt direkt zum Dimer (siehe Abb. 4-60) mit Banden bei 518 nm ($\epsilon = 1540 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 793 nm ($\epsilon = 860 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Serie TPIMPJ mit $T = -0.3^\circ\text{C}$: $[\text{Cu(I)-Komplex}] = 6.263 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 4.154 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

4.4.2 Die Oxygenierung von $[(L^{N^3}OH)Cu^I]ClO_4$

Die Oxygenierung des Cu(I)-Komplexes $[(L^{N^3}OH)Cu^I]ClO_4$ des dreizähligen Ligands $L^{N^3}OH$ lässt sich UV-Vis spektroskopisch in CH_2Cl_2 verfolgen. Insgesamt wurden fünf Serien mit verschiedenen Cu(I)-Komplex- und O_2 -Konzentrationen in CH_2Cl_2 aufgenommen und ausgewertet (siehe Tab. 4-15).

Analog zum $L^{N^4}OH$ -System entsteht auch bei der Oxygenierung von $[(L^{N^3}OH)Cu^I]ClO_4$ ein Phenoxo-verbrücktes Dimer als Produkt (Originalspektren siehe Abb. 4-79). Das Dimer im $L^{N^3}OH$ -System besitzt die Zusammensetzung $[(L^{N^3}O^-)Cu]_2(ClO_4)_2$ und konnte von der Arbeitsgruppe Karlin röntgenkristallographisch als $[(L^{N^3}O^-)Cu(CH_3CN)]_2(ClO_4)_2$ charakterisiert werden (siehe Abb. 4-78)^[50].

Serie	Komplex Konz. (M) bei 22°C	O_2 -Konz. (M) bei 22°C
<i>PIMPYA</i>	$3.631 \cdot 10^{-4}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$
<i>PIMPYC</i>	$1.089 \cdot 10^{-3}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$
<i>PIMPYD</i>	$1.093 \cdot 10^{-3}$	$6.317 \cdot 10^{-4}$
<i>PIMPYE</i>	$3.705 \cdot 10^{-4}$	$6.317 \cdot 10^{-4}$
<i>PIMPYF</i>	$2.992 \cdot 10^{-3}$	$1.895 \cdot 10^{-3}$

Tab. 4-15 Die Kupfer(I)-Komplex- und Sauerstoffkonzentrationen aller Messserien des $L^{N^3}OH$ -Systems in CH_2Cl_2 .

4.4.2.1 Der Tieftemperaturbereich ($T = -90$ bis -45 °C)

Die Originalspektren der Oxygenierung von $[(L^{N^3}OH)Cu^I]ClO_4$ bei $T = -90$ °C (siehe Abb. 4-79) weisen Ähnlichkeiten zu jenen des $L^{N^4}OH$ -Systems bei hohen Temperaturen auf (z.B. bei $T = -0.3$ °C, siehe Abb. 4-75). Während bei den tiefsten Temperaturen in den Originalspektren des $L^{N^4}OH$ -Systems eine Superoxo-Komplexbande (435 nm) sowie eine end-on trans-Peroxo-Komplexbande (541 und 613 nm) zu erkennen sind (Abb. 4-56), lässt sich für diese beiden Species im $L^{N^3}OH$ -System keine spektrale Evidenz finden (siehe Originalspektren Abb. 4-79). Gut zu erkennen sind in den Originalspektren hingegen die Banden des freien Cu(I)-Komplexes $[(L^{N^3}OH)Cu^I]^+$ im tiefsten Wellenlängenbereich um 350 nm sowie die Bande des Dimers $[(L^{N^3}O^-)Cu]_2(ClO_4)_2$ bei 517.9 nm mit einer Schulter bei ca. 665 nm.

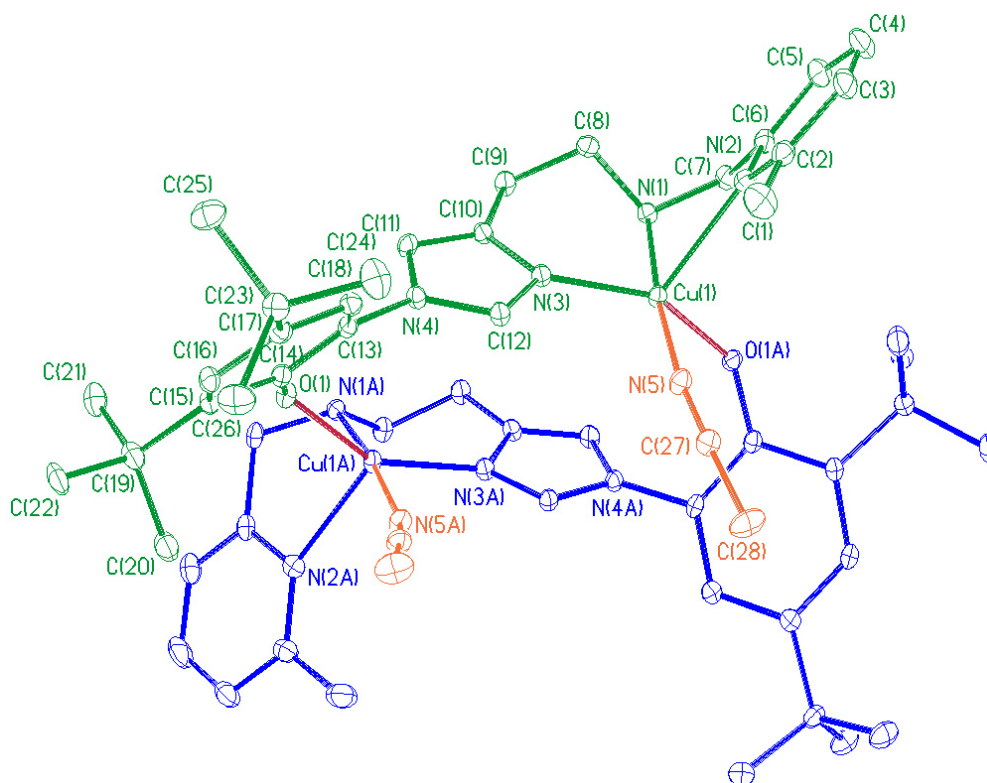


Abb. 4-78 Kristallstruktur^f, welche den kationischen Teil des Dimers $[(L^{N^3O^-})Cu(CH_3CN)]_2(ClO_4)_2$, welches durch Oxygenierung von $[(L^{N^3OH})Cu]^+$ erhalten wird, mit den ausgewählten Bindungslängen (in Å) zeigt: Cu(1)-O(1A), 1.957(3); Cu(1)-N(1), 2.021(3); Cu(1)-N(2), 2.327(3); Cu(1)-N(3), 2.011(3); Cu(1)-N(5), 2.006(3); O(1)-Cu(1)-N(5), 88.97(12)^[50].

Die U- und V-Matrizen liefern ebenfalls wichtige Hinweise zur Art und Anzahl der vorhandenen signifikanten farbigen Species in den Originalspektren. Die U- und V-Matrizen (Abb. 4-80) für eine Messdatei bei $T = -90^\circ\text{C}$ lassen erkennen, dass vier signifikante farbige Species vorhanden sein müssen. Die Krümmungen der Kurven der signifikanten Faktoren der V-Matrix zeigen, dass im Messdatensatz signifikante Species mit Banden bei ca. 350 nm, 365 bis 405 nm, 518 nm und 670 nm vorhanden sein müssen. Alle Banden ausser die breite im Bereich von 365 bis 405 nm konnten dem Cu(I)-Komplex sowie dem Dimer zugeordnet werden. Letztere ist im angegebenen Bereich stark verrauscht und ihre Spitze abgeflacht, wodurch kein Maximum angegeben werden kann. Es bleiben somit noch zwei farbige Species

^f Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Kristallisation aus MeCN/Et₂O erhalten und ergaben einen Komplex mit zwei gebundenen Acetonitrilen: $[(L^{N^3O^-})Cu(MeCN)]_2(ClO_4)_2$ ^[50].

übrig, welche nicht zugeordnet werden konnten, wovon mindestens eine Species eine Bande im Bereich von 365 bis 385 nm besitzen muss.

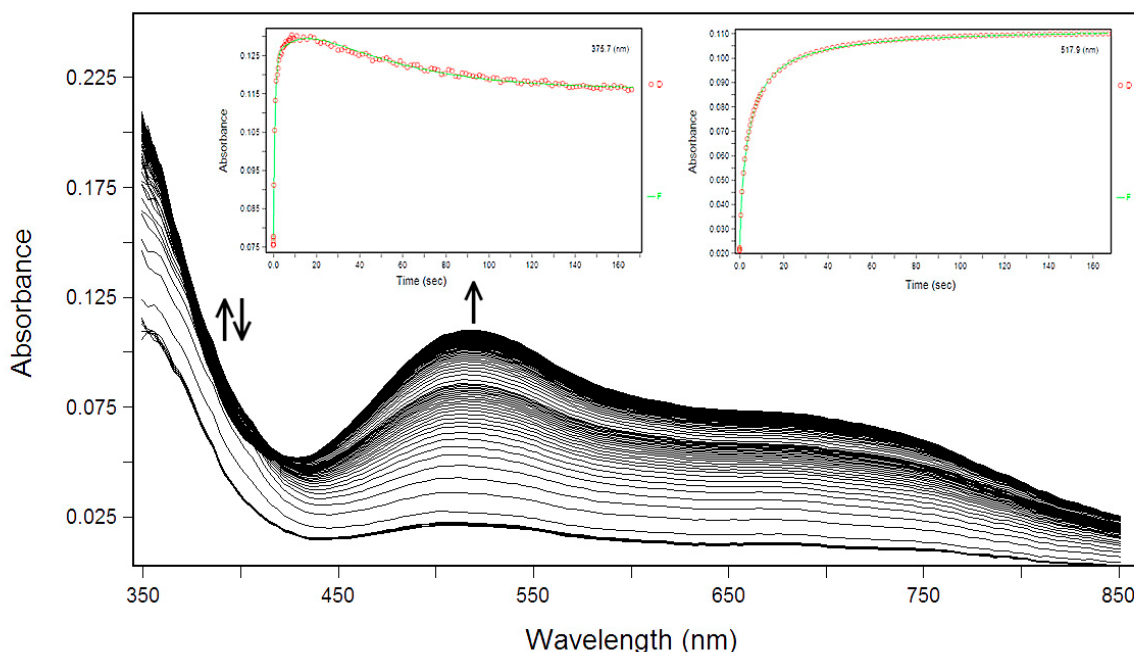


Abb. 4-79 Originalspektren der Oxygenierung von $[(L^{N^3OH})Cu^I]ClO_4$ in CH_2Cl_2 bei einer Temperatur von $T = -90^\circ C$ mit Inserts der Extinktions-Zeit-Verläufe (\circ = Messdaten, — = Anpassung nach Modell bestehend aus Gl. 4-30 und Gl. 4-31) bei 375.7 und 517.9 nm. Es sind Banden bei 350 nm, 518 nm und 670 nm vorhanden. $[Cu(I)\text{-Komplex}] = 1.116 \cdot 10^{-3} M$, $[O_2] = 1.943 \cdot 10^{-3} M$.

Betrachtet man den Extinktions-Zeit-Verlauf bei 517.9 nm für eine Messtemperatur, welche wärmer als $-90^\circ C$ ist (z.B. $T = -78^\circ C$ Abb. 4-81) so kann man erkennen, dass innerhalb der ersten 26 s eine Species gebildet wird und 33 s nach Beginn der Messung unter Ausbildung einer neuen Species langsam zerfällt. Bei der ersten Species die ausgebildet wird, handelt es sich um eine Vorstufe des Dimeren, welche langsam zum stabilen Endprodukt zerfällt. Beim Endprodukt handelt es sich um das Dimer, welches Karlin röntgenkristallographisch charakterisieren konnte (siehe Abb. 4-78). Wie später noch gezeigt wird (siehe Abb. 4-88) besitzen die Vorstufe ($\lambda_{max} = 511.4 nm$) und das eigentliche Dimer ($\lambda_{max} = 517.9 nm$) berechnete Spektren mit grosser Ähnlichkeit. Möglicherweise unterscheiden sich die Vorstufe und das Dimer nur in ihrer Konformation.

Somit konnten in den Originalspektren bisher drei der vier Species identifiziert werden: Der Cu(I)-Komplex, eine Vorstufe des Dimeren und das eigentliche Dimer.

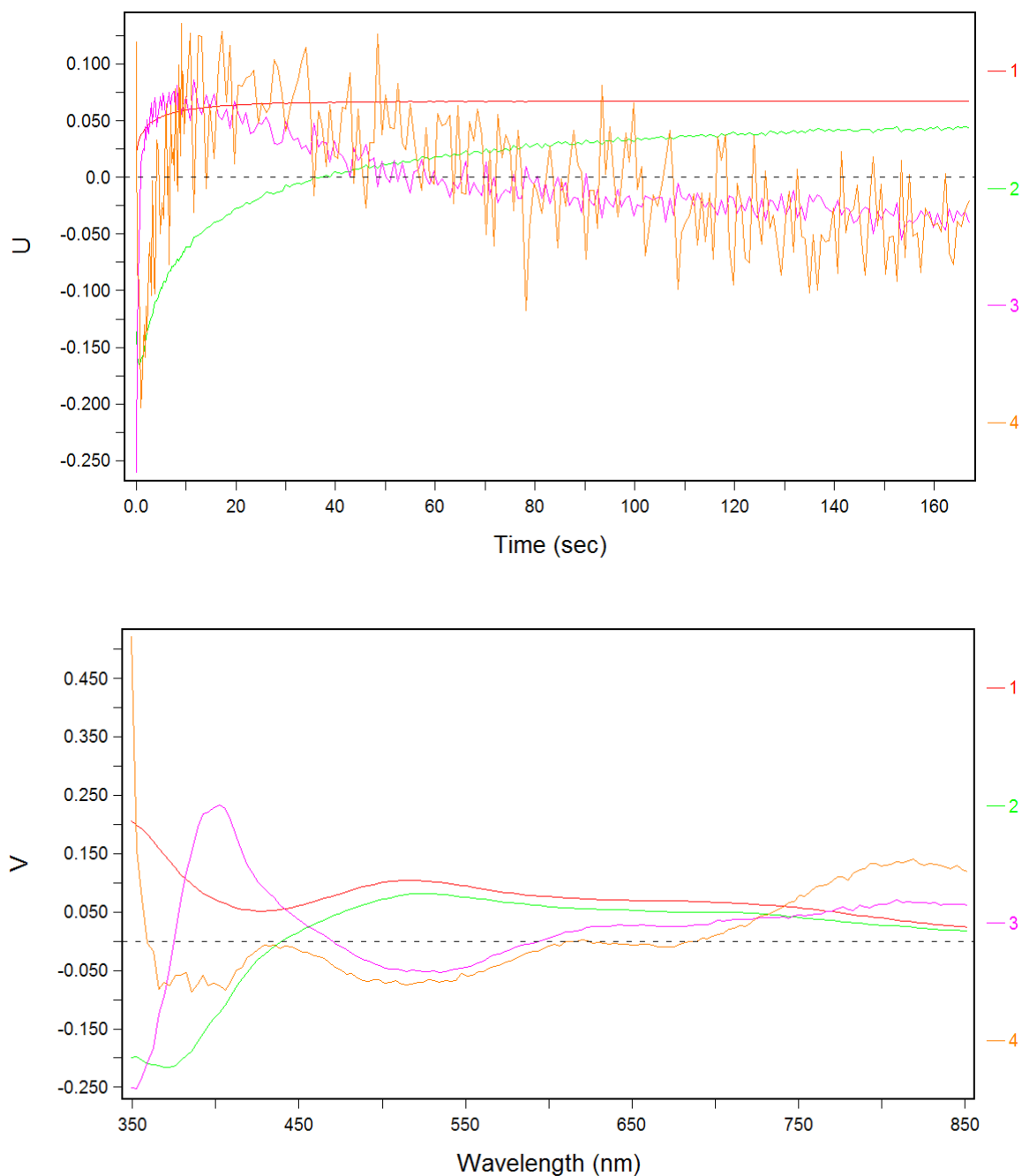


Abb. 4-80 U und V Matrizen der Oxygenierung von $[(L^{N^3}OH)Cu^I]ClO_4$ in CH_2Cl_2 für eine Temperatur von $T = -90^\circ C$. Es lassen sich vier signifikante Faktoren erkennen, welche vier signifikanten Species entsprechen.

Noch immer gilt es zu diesem Zeitpunkt aufzuklären, worum es sich bei der vierten Species handelt. Eine Species mit einer Bande im Bereich von 365 bis 385 nm, welche in der V-Matrix (Abb. 4-80) entdeckt wurde, kann in den Originalspektren nicht beobachtet werden.

In Kapitel 4.2 zum UN- und N5'-System wurde gezeigt, dass die Originalspektren beider Systeme eine Bande bei 361 nm besitzen, welche vom side-on Peroxo-Komplex herrührt (siehe Abb. 4-15 und Abb. 4-19). Es gilt daher zu prüfen, ob es sich bei der vierten Species im $L^{N3}OH$ -System mit einer Bande im Bereich von 365 bis 385 nm ebenfalls um einen side-on Peroxo-Komplex handelt.

Auf Grund des stark verrauschten orangen Eigenvektors in der U-Matrix (siehe Abb. 4-80), welcher die Existenz einer vierten Species bekräftigt, lässt sich schliessen, dass die vierte Species nur schwach in den Messdaten vertreten ist und ev. nur in geringen Konzentrationen gebildet wird. Dies könnte der Grund dafür sein, dass diese vierte Species sich nicht in den Originalspektren erkennen lässt. Es bleibt nun zu prüfen, ob der Einbezug einer vierten Species in den Reaktionsmechanismus, für diese ein sinnvolles berechnetes Spektrum mit Merkmalen eines side-on Peroxo-Komplexes liefert.

Auf Grund obiger Beobachtungen, einigen Versuchen mit verschiedenen Modellen und in Anlehnung an die Auswertung des $L^{N4}OH$ -Systems im Temperaturbereich von $T = -25^{\circ}C$ bis $+25^{\circ}C$, müsste ein Reaktionsmodell bestehend aus den Gl. 4-30 und Gl. 4-31 in der Lage sein, die Messdaten repräsentieren zu können.

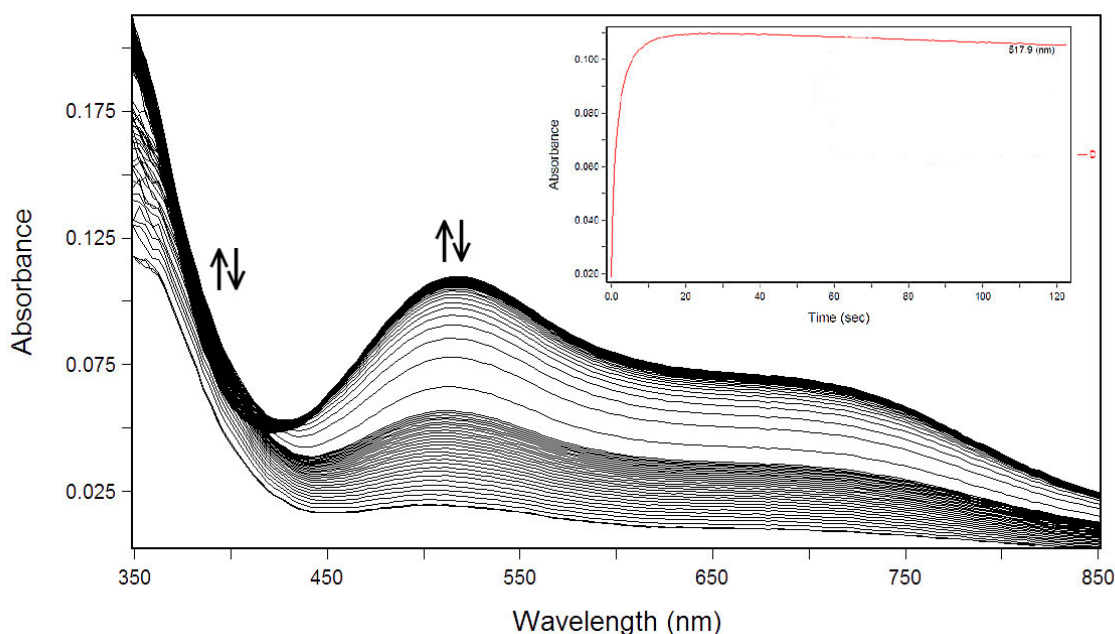
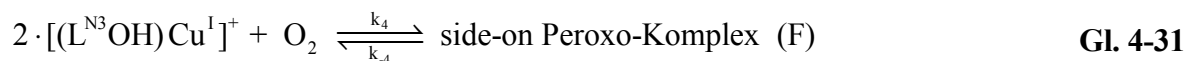


Abb. 4-81 Originalspektren der Oxygenierung von $[(L^{N3}OH)Cu^I]ClO_4$ in CH_2Cl_2 für die Serie TPIMPC bei $-78^{\circ}C$ mit Insert des Extinktions-Zeit-Verlaufs bei 517.9 nm. $[Cu(I)\text{-Komplex}] = 1.232 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[O_2] = 2.144 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Möglicher Reaktionsmechanismus der Oxygenierung von $[(L^{N^3}OH)Cu^I]^+$ im Temperaturbereich von $T = -90$ bis -45 °C (Tieftemperatur-Modell):



Gemäss diesem Reaktionsmechanismus wurde versucht, einige Messdateien bei den tiefsten Temperaturen auszuwerten. Da der side-on Komplex aber gleichzeitig mit der Species C gebildet wird (siehe Insert Abb. 4-82), sind die beiden Gleichungen voneinander linear abhängig und es ist ohne Vorgabe der Geschwindigkeitskonstanten k_1 resp. k_4 oder eines Fixspektrums nicht möglich alle Parameter eindeutig zu bestimmen.

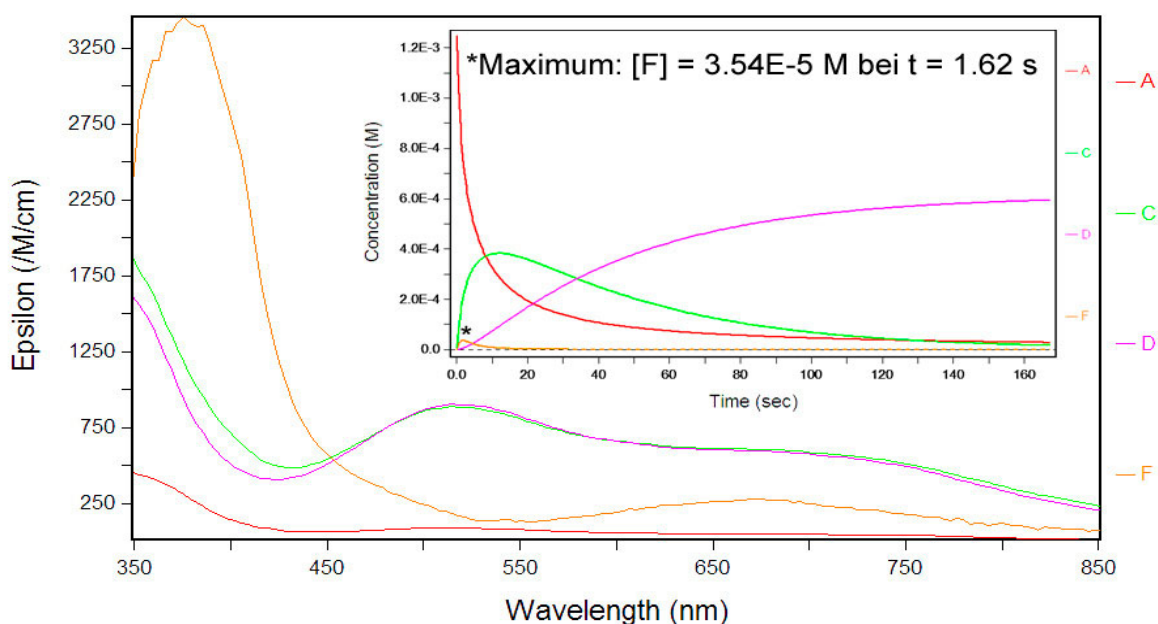


Abb. 4-82 Berechnete Spektren für den Reaktionsmechanismus Gl. 4-30 und Gl. 4-31 mit deutlich sichtbarer side-on Peroxo-Bande (F) bei 375.7 nm ($\epsilon = 3454 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Species C und D besitzen eine Bande bei 517.9 nm ($\epsilon = 3454 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Der Insert zeigt, dass der side-on Peroxo-Komplex nur in sehr geringen Mengen gebildet wird. Die maximale Konzentration an F beträgt $[F]_{\text{max}} = 3.54 \cdot 10^{-5}$ und wird nach $t = 1.62 \text{ s}$ erreicht. $[Cu(I)\text{-Komplex}] = 1.232 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[O_2] = 2.144 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Zur Ermittlung der berechneten Spektren (Abb. 4-82), welche durch Anpassen der Parameter des Reaktionsmodells an die Originalspektren (Abb. 4-79) bestimmt werden konnten, wurden sowohl k_1 als auch k_4 fix gehalten und von Hand so lange angepasst, bis keines der berechneten Spektren mehr negative Anteile aufwies. Wie bereits erwähnt, sind die Werte der Parameter nicht eindeutig, dienen aber im vorliegenden Beispiel dazu aufzuzeigen, dass das berechnete Spektrum von F, mit einer breiten Bande im Bereich von 365 bis 385 nm, den Erwartungen an die Bande eines side-on Peroxo-Komplexes entspricht. Wie dies vermutet wurde, zeigt der Insert in Abb. 4-82, dass der side-on Peroxo-Komplex in äusserst geringen Mengen ausgebildet wird. In der Serie C wird bei einer Temperatur von $T = -90^\circ\text{C}$ die maximale Konzentration der Species F $[F]_{\text{max}}$ nach $t = 1.62$ s erreicht und beträgt $[F]_{\text{max}} = 3.54 \cdot 10^{-5}$ M. Das berechnete Spektrum der Vorstufe des Dimers (Species C) ist sehr ähnlich zum berechneten Spektrum des Dimers (Species D).

Informationen zu k_1 , welche möglicherweise die Bestimmung der Parameter des Reaktionsgleichungssystems Gl. 4-30 und Gl. 4-31 erlauben könnten, lassen sich der Auswertung aus dem hohen Temperaturbereich (siehe nachfolgend) entnehmen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass es zwar - wie nachfolgend beschrieben wird - gelungen ist, k_1 im hohen Temperaturbereich von -38°C bis $+20^\circ\text{C}$ zu bestimmen und diese auf den tiefen Temperaturbereich zu extrapolieren, das Verwenden dieser extrapolierten Werte aber zu keinen sinnvollen berechneten Spektren geführt hat. Möglicherweise ist das Reaktionsschema bei den tiefsten Temperaturen noch komplizierter als angenommen wurde, wodurch keine endgültigen quantitativen Aussagen bezüglich den k Werten des Reaktionsmodells aus Gl. 4-30 und Gl. 4-31 gemacht werden können.

Der side-on Peroxo-Komplex, welcher bei den tiefsten Temperaturen nur in geringen Mengen ausgebildet wird lässt sich nicht in den Originalspektren erkennen und auch die Generierung von berechneten Spektren des side-on Peroxo-Komplexes gestaltet sich schwierig. Nichtsdestotrotz konnte aber im Verlauf der Auswertungen aber auf einfache Art und Weise gezeigt werden, dass im Tieftemperaturbereich ein anderer Reaktionsmechanismus vorliegt als im Hochtemperaturbereich (siehe provisorischer Eyring-Plot Abb. 4-83) und dass in ersteren eine zusätzliche Species mit den spektroskopischen Eigenschaften des side-on Peroxo-Komplexes ausgebildet wird (siehe Verhältnis-Plots Abb. 4-84 und Abb. 4-85), welche im Hochtemperaturbereich nicht mehr vorhanden ist.

Der provisorische Eyring-Plot

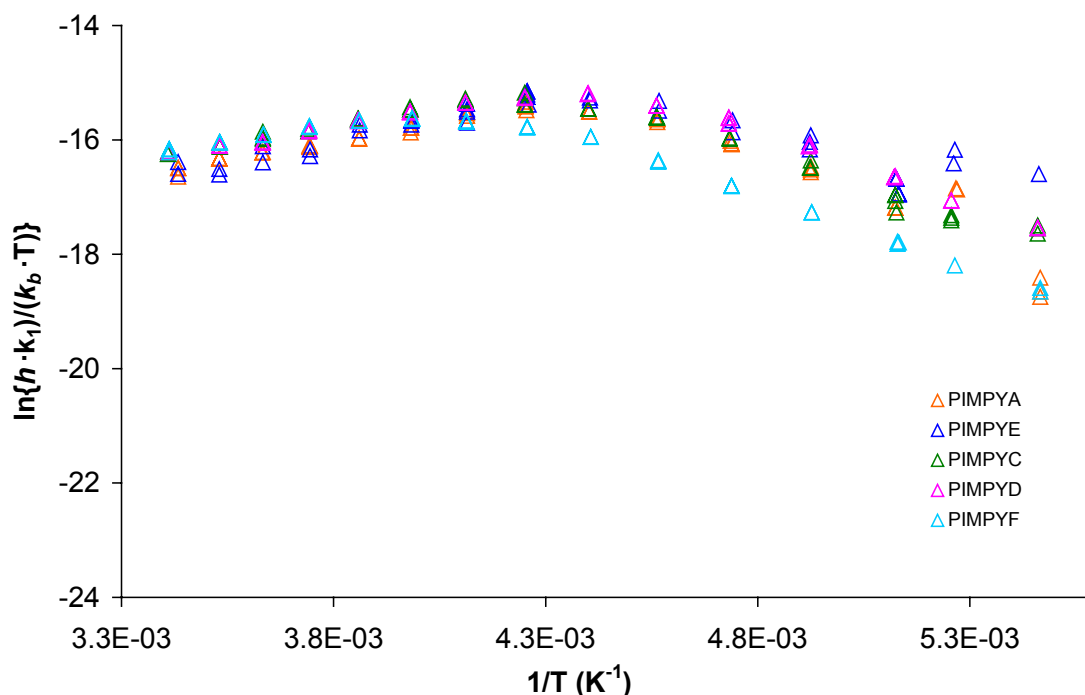


Abb. 4-83 Provisorischer Eyring-Plot für die Serienanpassung von k_1 auf Basis von Gl. 4-30. Deutlich sichtbar ist ein Knick im Eyring-Plot, welcher Indiz für einen Reaktionsmechanismuswechsel im $\text{L}^{\text{N}_3}\text{OH}$ -System ist. Bei Temperaturen von $T \geq -38^\circ\text{C}$ gilt das Hochtemperaturmodell.

Der Wechsel des Reaktionsmechanismus vom Tieftemperaturmodell, bestehend aus Gl. 4-30 und Gl. 4-31, zum Hochtemperaturmodell Gl. 4-30, lässt sich auch in einem Eyring-Plot für k_1 auf Basis von Gl. 4-30 erkennen (siehe Abb. 4-83). Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 wurden dabei einer Serienanpassung des Modells an die Messdaten entnommen. Der Knick im Eyring-Plot liegt bei jener Temperatur, bei welcher die Hauptreaktion Gl. 4-30 über die Nebenreaktion Gl. 4-31 dominiert und der side-on Peroxo-Komplex nicht mehr ausgebildet wird. Abb. 4-83 zeigt, dass dies für die Serien TPIMPA bis TPIMPD bei $T = -38^\circ\text{C}$ der Fall ist und somit für $T \geq -38^\circ\text{C}$ das Hochtemperaturmodell gilt. Bei dieser Temperatur wird in der Serie PIMPYF (Sauerstoffvollsättigung und grössten Totalkonzentration an $\text{Cu(I)-L}^{\text{N}_3}\text{OH}$ -Komplex) aber noch side-on Peroxo-Komplex ausgebildet und der Wechsel zum Hochtemperaturmodell erfolgt erst bei einer Temperatur von $T = -30^\circ\text{C}$.

Der Verhältnis-Plot

Sowohl im Tieftemperaturbereich als auch im Hochtemperaturbereich sind die berechneten Spektren der Vorstufe des Dimers (Species C) sehr ähnlich zu jenen des eigentlichen Dimers (Species D) (siehe Abb. 4-82 und Abb. 4-88). Mit Hilfe eines sog. Verhältnis-Plots (Abb. 4-84) lassen sich Veränderungen im Reaktionsmechanismus erkennen, welche sich auf die berechneten Spektren der Species C und D auswirken. Um einen Verhältnisplot zu konstruieren, werden zuerst die berechneten Spektren der Species C und D auf Basis des Reaktionssystems Gl. 4-30 (Hochtemperatur-Modell) ermittelt, das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten C zu D gebildet und gegen die Wellenlänge aufgetragen.

Die rote Kurve des Verhältnisplots (Abb. 4-84) ist typisch für alle Messserien des Hochtemperaturbereichs. Sie setzt sich aus den berechneten Spektren der Species C und D zusammen, welche Speciespektren ohne jegliche Fremdanteile repräsentieren.

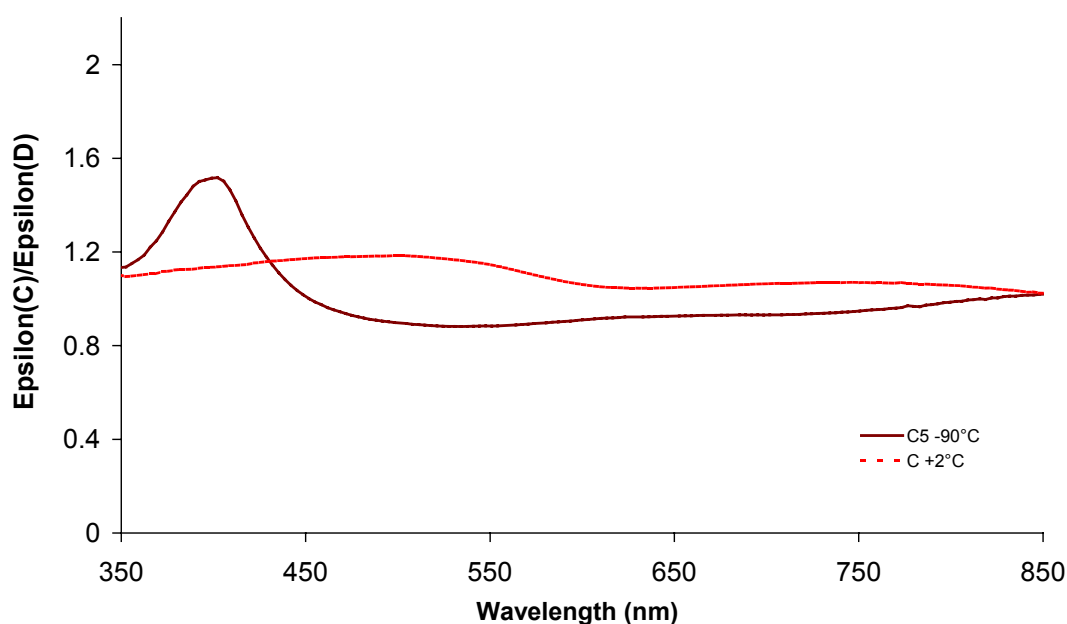


Abb. 4-84 Verhältnisplot am Beispiel zweier ausgewählter Messungen der Serie PIMPYC bei Temperaturen von $T = -90$ (braune Kurve) und $+2^{\circ}\text{C}$ (rote Kurve). Die rote Kurve der Quotienten der Extinktionskoeffizienten der Species C und D stellt einen typischen Verlauf für Spektren C und D ohne Fremdanteile dar. Die braune Kurve ist ein Beispiel für einen "Ausreisser", welcher andeutet, dass entweder das C oder das D Spektrum Anteile einer weiteren Species besitzt.

Die braune Kurve des Verhältnisplots (Abb. 4-84) ist typisch für alle Messserien bei den tiefsten Temperaturen (vgl. Abb. 4-85). Die braune Kurve in Abb. 4-84 unterscheidet sich von der roten Kurve im Wellenlängenbereich von 350 bis 600 nm deutlich. Auffällig dabei ist der Peak bei Wellenlängen von 350 bis 460 nm. Zu der braunen Kurve in Abb. 4-84 ähnliche Kurvenverläufe lassen sich auch in Abb. 4-85 erkennen. Alle Messserien weisen bei der tiefsten Messtemperatur von $T = -90^{\circ}\text{C}$ und je nach Cu(I)-Komplextotalkonzentration auch bei den darauffolgenden Temperaturen (vgl. Abb. 4-85) ebenbesagte Peaks auf.

Bei den tiefsten Temperaturen um $T = -90^{\circ}\text{C}$ wird in einer Parallelreaktion ein side-on Peroxo-Komplex gebildet (vgl. Gl. 4-30 und Gl. 4-31) mit einer breiten Bande bei 356 bis 405 nm. Das Modell welches den Verhältnisplots zu Grunde liegt berücksichtigt die Bildung dieses side-on Peroxo-Komplexes nicht, sondern basiert nur auf Gl. 4-30. Die Spektren der Species C und D enthalten dadurch Anteile des side-on Peroxo-Komplexes und repräsentieren somit keine Speciesspektren mehr. Diese Anteile sind dafür verantwortlich, dass in den Verhältnisplots bei den tiefsten Temperaturen ein Peak im Wellenlängen von 350 bis 460 nm auftaucht und sich die Kurve somit von jener des Hochtemperaturbereiches unterscheidet.

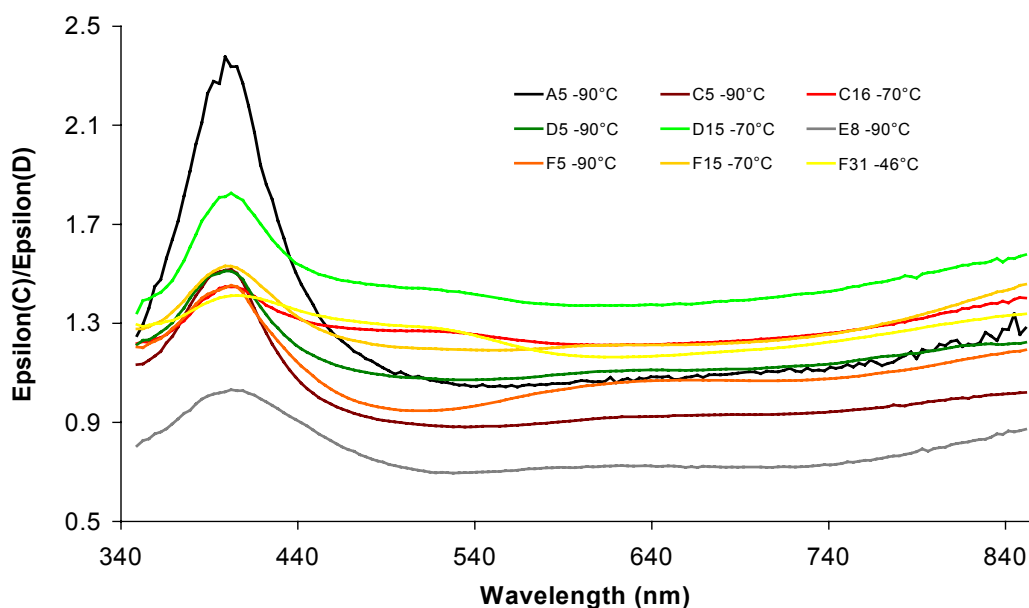


Abb. 4-85 Verhältnisplot der "Ausreisser" der Extinktionskoeffizienten der Species C und D aller Serien bei den tiefsten Temperaturen von $T = -90$, -70 und -46°C . Die Form der dargestellten Kurven veranschaulicht, dass es sich bei den berechneten Spektren C und D, welche zur Darstellung dieser Abbildung herangezogen wurden, nicht um reine Speciesspektren handelt, sondern dass diese Anteile des side-on Peroxo-Komplexes besitzen, welcher bei den tiefsten Temperaturen in einer Parallelreaktion gebildet wird.

4.4.2.2 Der Hochtemperaturbereich ($T = -38$ bis $+20^\circ\text{C}$)

Wie bereits erwähnt und im folgenden aufgezeigt, können aber wenigstens die Parameter des Hochtemperatur-Reaktionsmodells (gültig im Bereich von $T = -38$ bis $+20^\circ\text{C}$) erfolgreich bestimmt werden. Bei Temperaturen $T \geq -38^\circ\text{C}$ wird kein side-on Peroxo-Komplex mehr gebildet, womit nur noch drei statt vier signifikante farbige Species in den spektralen Daten vertreten sind. Dies lässt sich im EFA-Plot (Abb. 4-86) der Serie PIMPYC für eine Temperatur von $T = +2.1^\circ\text{C}$ verifizieren. Bei den drei signifikanten farbigen Species handelt es sich um den Cu(I)-Komplex sowie eine Vorstufe des Dimers (Species C) und das eigentliche Dimer (Species D). Sie lassen sich auch in den Originalspektren der Oxygenierung von $[(\text{L}^{\text{N}^3}\text{OH})\text{Cu}^{\text{I}}]\text{ClO}_4$ bei $T = +2.1^\circ\text{C}$ wiederfinden (Abb. 4-87), welches ähnlich zu jenem im Tieftemperaturbereich ist: Bande des Cu(I)-Komplexes bei ca. 350 nm sowie Doppelbanden der Species C und D bei 511.4 und 695.1 nm (siehe auch berechnete Spektren Abb. 4-88). Auch im Hochtemperaturbereich existiert die Umwandlung der Vorstufe des Dimers ins eigentliche Dimer, was stellvertretend für eine Temperatur von $T = +2.1^\circ\text{C}$ aufgezeigt wird (siehe Insert Abb. 4-87 sowie berechnete Spektren Abb. 4-88).

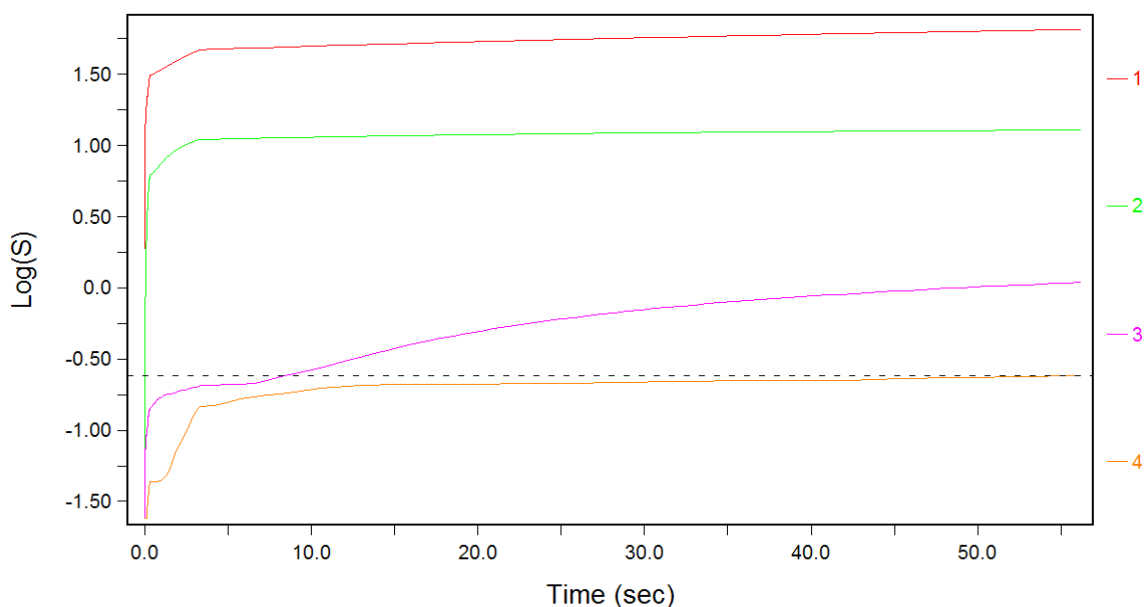


Abb. 4-86 EFA-Plot der Oxygenierung von $[(\text{L}^{\text{N}^3}\text{OH})\text{Cu}^{\text{I}}]^+$ in CH_2Cl_2 bei $T = +2.1^\circ\text{C}$, welcher die Bildung von drei signifikanten farbigen Species zeigt. Es handelt sich dabei um den Cu(I)-Komplex, eine Vorstufe des Dimers und das eigentliche Dimer (vgl. Abb. 4-78).

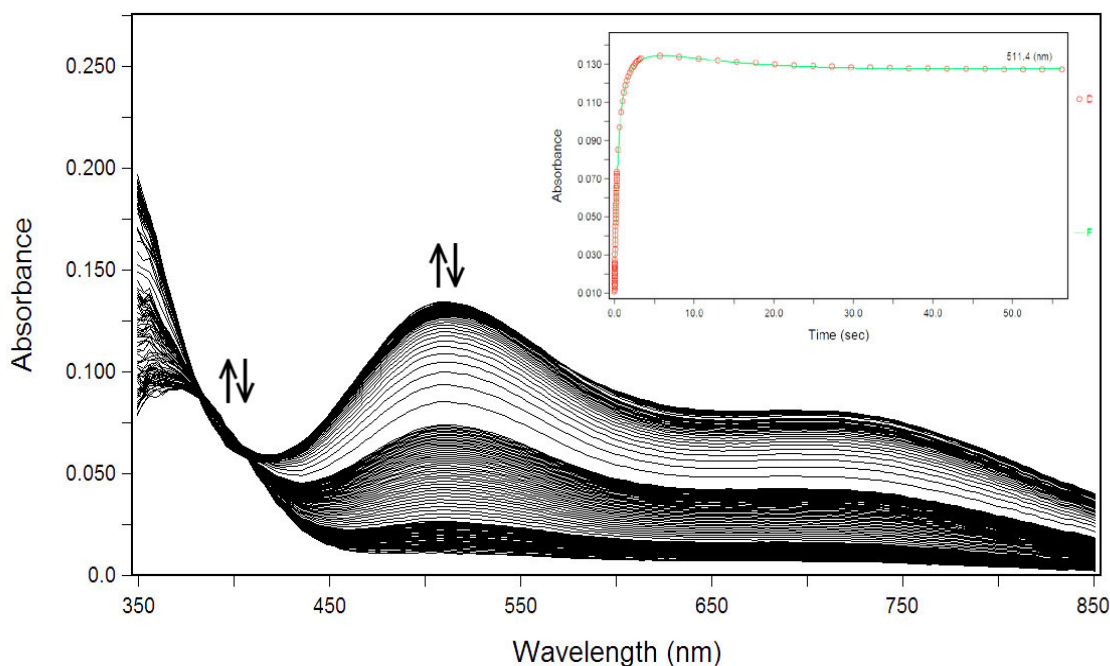


Abb. 4-87 Originalspektren der Oxygenierung von $[(L^{N^3OH})Cu^I]^+$ in CH_2Cl_2 bei $T = +2.1^\circ C$ sowie Insert des Extinktions-Zeit-Verlaufs und Anpassung des Modells auf Basis von Gl. 4-30 an die Originaldaten bei 511.4 nm. $[Cu(I)\text{-Komplex}] = 1.116 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[O_2] = 1.943 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Die Daten des Hochtemperaturbereichs des L^{N^3OH} -Systems wurden mit dem Reaktionsmodell bestehend aus Gl. 4-30 ausgewertet. Bei der Species C handelt es sich um eine Vorstufe des Dimers, welche zum eigentlichen Dimer (Species D; siehe Abb. 4-78) zerfällt.

Reaktionsmechanismus der Oxygenierung von $[(L^{N^3OH})Cu^I]^+$ im Temperaturbereich von $T = -38$ bis $+20^\circ C$ (Hochtemperatur-Modell):



Bei der Serie C ergab die Analyse auf Anzahl signifikanter farbiger Species die Notwendigkeit der Einführung einer zusätzlichen farbigen Species E, welche in einer seriellen Folgereaktion $D \xrightarrow{k_3} E$ gebildet wird.

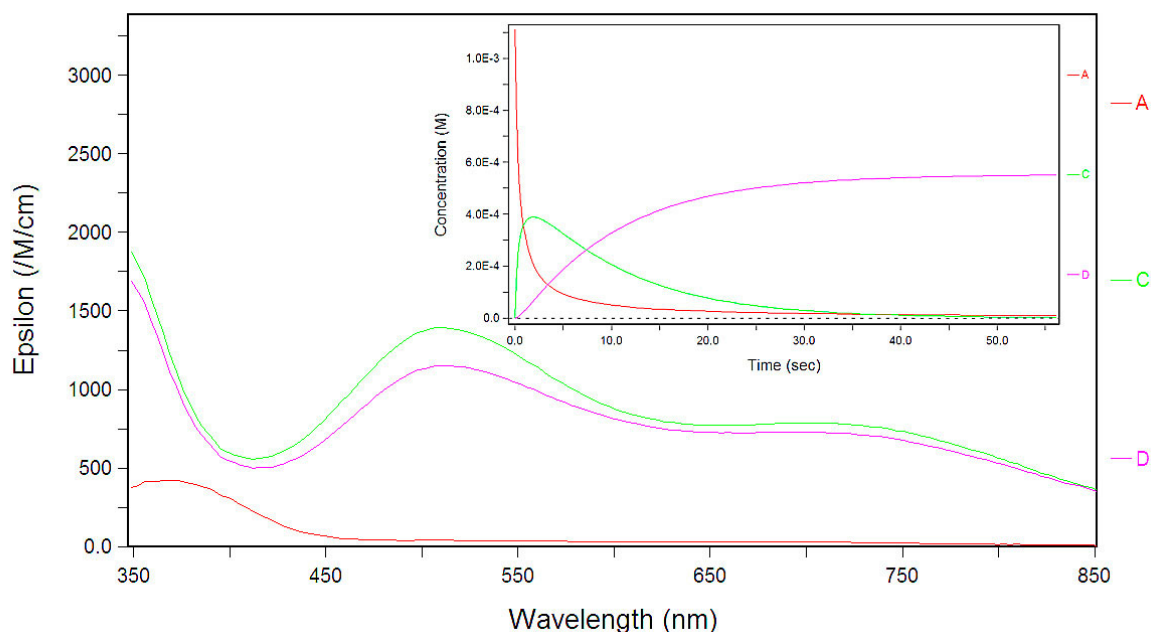


Abb. 4-88 Berechnete Spektren der Oxygenierung von $[(L^{N^3OH})Cu^I]^+$ in CH_2Cl_2 auf Basis von Gl. 4-30 mit Insert, welcher die Konzentrations-Zeit-Verläufe der farbigen Species. A = $[(L^{N^3OH})Cu^I]^+$, C = Vorstufe des Dimers und D = Dimer aufzeigt. Serie PIMPYC bei $T = +2.1^\circ C$ mit $[Cu(I)\text{-Komplex}] = 1.116 \cdot 10^{-3} M$ und $[O_2] = 1.943 \cdot 10^{-3} M$.

Der Hochtemperaturbereich des L^{N^3OH} -Systems konnte, wie bereits erwähnt, mit dem Hochtemperaturmodell Gl. 4-30 erfolgreich ausgewertet werden. Bei alle Anpassungen wurden für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 und falls vorhanden k_3 Schätzwerte als variabel vorgegeben. Insgesamt wurden 114 Messdateien mit Messzeiten von 50 bis 94 s zur Erstellung des endgültigen Eyring-Plots für k_1 Abb. 4-89 ausgewertet. In Tab. 4-16 wird das Ergebnis der Berechnungen für den Hochtemperaturbereich mit den Werten aus der linearen Regression für k_1 aufgeführt. Der Eyring-Plot zeigt, dass die Messpunkte nur gering um die Regressionsgerade streuen und dass keine Konzentrationsabhängigkeit zu erkennen ist. Somit lässt sich festhalten, dass der Reaktionsmechanismus Gl. 4-30 im hohen Temperaturbereich von $T = -38^\circ C$ bis $+20^\circ C$ die Messdaten richtig zu repräsentieren vermag.

Im analysierten Temperaturbereich von $T = -38^\circ C$ bis $+20^\circ C$ streuen die k_2 Werte stark, so dass auf ihre Darstellung in Form eines Eyring-Plots verzichtet wurde.

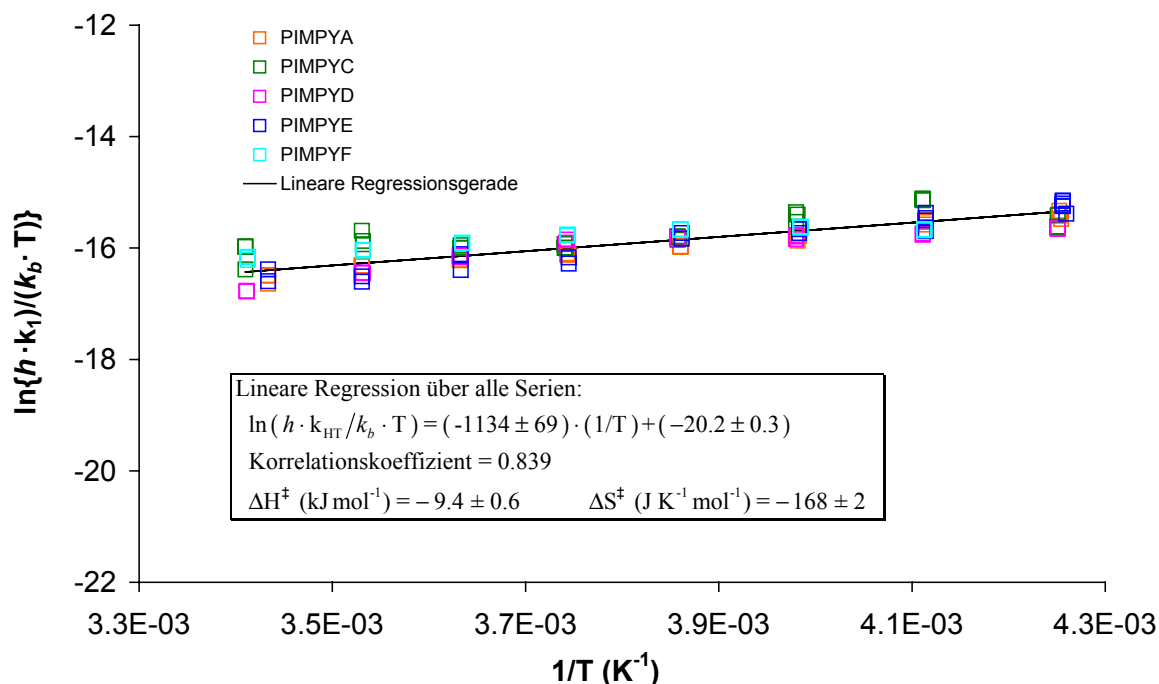


Abb. 4-89 Eyring-Plot für die Anpassung von k_1 auf Basis von Gl. 4-30. Der maximale Temperaturbereich erstreckt sich von $T = -38^\circ\text{C}$ bis $+20^\circ\text{C}$.

4.4.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Im folgenden werden die Resultate der Auswertung der beiden Systeme $\text{L}^{\text{N}4}\text{OH}$ und $\text{L}^{\text{N}3}\text{OH}$ zusammengefasst. Zuerst werden die Ergebnisse des tieferen Temperaturbereichs des $\text{L}^{\text{N}4}\text{OH}$ -Systems in THF mit den Ergebnissen des TMPA-Systems in THF^[49] verglichen. Die Messdaten des tieferen Temperaturbereichs des $\text{L}^{\text{N}4}\text{OH}$ -Systems wurden auf Grundlage des Reaktionsmodells bestehend aus Gl. 4-22 und Gl. 4-23 ausgewertet, welches identisch mit dem Reaktionsmodell für das TMPA-System ist. Die Parameter K_1 , k_2 und k_{-2} des $\text{L}^{\text{N}4}\text{OH}$ -Systems konnten mit Hilfe der Resultate aus den jeweiligen linearen Regressionen (Abb. 4-67, Abb. 4-69 resp. Abb. 4-72) berechnet werden. Die verbleibenden kinetischen und thermodynamischen Parameter k_{on} , K_2 und K_{on} wurden mit Hilfe der Gleichungen $k_{\text{on}} = K_1 \cdot k_2$, $K_2 = k_2 / k_{-2}$ und $K_{\text{on}} = k_{\text{on}} / k_{-2}$ berechnet. Alle ebenerwähnten Werte werden in Tab. 4-17 aufgeführt.

Bei beiden Systemen ist die Bildung des Superoxo-Komplexes bereits innerhalb der Mischzeit abgeschlossen, so dass keine Zahlenwerte bezüglich k_1 und k_{-1} vorhanden sind.

Bemerkungen und Schlussfolgerungen zur Gleichgewichtskonstanten des Superoxo-Komplexes K_1 sowie zur Reaktionsenthalpie ΔH° und Reaktionsentropie ΔS° :

Der Superoxo-Komplex von TMPA ist um über zwei bis drei Grössenordnungen stabiler als jener von $L^{N4}OH$ (168 K: Faktor 1600; 238 K: Faktor 350). Die grösste Gleichgewichtskonstante mit $K_1 = 6 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ weist dabei der Superoxo-Komplex $[(TMPA)CuO_2]^+$ bei einer Temperatur von $T = 168 \text{ K}$ auf. Der Superoxo-Komplex $[(L^{N4}OH)CuO_2]^+$ besitzt bei dieser Temperatur lediglich eine Gleichgewichtskonstante von $K_1 = 3.78 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ (Zahlenwert aus der linearen Regression). Diese grössere Stabilität des Superoxo-Komplexes von TMPA ist in der vorteilhafteren Reaktionsenthalpie ΔH° von -41 kJ mol^{-1} ($L^{N4}OH$ -System: $\Delta H^\circ = -33.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) sowie der weniger unvorteilhaften Reaktionsentropie ΔS° von $-114 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($L^{N4}OH$ -System: $\Delta S^\circ = -131.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) gegenüber dem $L^{N4}OH$ -System begründet.

Dass das Gleichgewicht K_1 im $L^{N4}OH$ -System im Vergleich zum TMPA-System weniger stark auf der Produktseite liegt, konnte bereits in Kapitel 4.4.1.1 anhand eines Vergleichs der Originalspektren der beiden Systeme erkannt werden (vgl. Abb. 4-57 und Abb. 4-58).

Bemerkungen und Schlussfolgerungen zur Peroxo-Komplexbildungsreaktion k_2 :

Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger für k_2 für die Bildung des Peroxo-Komplexes aus dem Superoxo-Komplex von TMPA ist mit $\Delta H^\ddagger = 17.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ weniger unvorteilhaft als jene von $L^{N4}OH$ mit $\Delta H^\ddagger = 22.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Trotz der ungünstigeren Aktivierungsentropie von TMPA ($\Delta S^\ddagger = -49.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) gegenüber $L^{N4}OH$ ($\Delta S^\ddagger = -32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), wird der Peroxo-Komplex von TMPA bei allen in Tab. 4-17 aufgeführten Temperaturen geringfügig schneller gebildet (168 K: Faktor 4.5; 238 K: Faktor 1.5).

Bereits im UN- und N5'-System konnte man zeigen (siehe Kapitel 4.2.8.3), dass das Auftreten von sterischen Hinderungen und Zwänge die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger erhöht und sich in niedrigeren dazugehörigen k -Werten und somit einer langsameren Bildung des Peroxo-Komplexes niederschlägt.

Sterische Hinderungen und Zwänge können auch im $L^{N4}OH$ -System ein plausibler Grund dafür sein dass die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger für k_2 höher als im TMPA-System ist und die Bildungsreaktion des Peroxo-Komplexes langsamer abläuft. Dabei stehen zwei Faktoren im Vordergrund: Erstens ist der $L^{N4}OH$ -Ligand, welcher neben den beiden 2-Pyridylmethyl-

Einheiten eine voluminöse Phenol-Imidazol-Ethyl-Einheit besitzt, sterisch anspruchsvoller als der TMPA-Ligand mit seinen drei 2-Pyridylmethyl-Einheiten. Zweitens könnte der Austausch eines Pyridin-Rings durch einen Imidazol-Ring bewirken, dass sich der Winkel zwischen dem freien Elektronenpaar des Ligand-Stickstoffatoms und dem für die Koordination verantwortlichen d-Orbital des Cu(II)-Zentrum dahingehend ändert, dass die Überlappung der beiden Orbitale weniger effizient und das Cu(II)-Zentrum daher weniger elektronenreich wird.

Bemerkungen und Schlussfolgerungen zur Rückreaktion k_{-2} :

Die zur Rückreaktion des Peroxo-Komplexes zum Superoxo-Komplex gehörige Geschwindigkeitskonstante wird mit k_{-2} bezeichnet. Im $L^{N4}OH$ -System ist k_{-2} , über den ganzen in der Tabelle aufgeführten Temperaturbereich von 213 bis 238 K hinweg, mit über zwei Grössenordnungen bedeutend grösser als im TMPA-System ($L^{N4}OH$ -System: $k_{-2} = 9.5 \cdot 10^{-1}$ bis $4.1 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$; TMPA-System: $k_{-2} = 1.4 \cdot 10^{-3}$ bis $1.0 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ für $T = 213$ bis 238 K). Auch die kleinere Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger für k_{-2} im $L^{N4}OH$ -System zeigt ($L^{N4}OH$ -System: $\Delta H^\ddagger = 61 \text{ kJ mol}^{-1}$; TMPA-System: $\Delta H^\ddagger = 70 \text{ kJ mol}^{-1}$), dass die im zweiten Reaktionsschritt gebildete Cu-O-Bindung zwischen dem Superoxo-Komplex und dem Cu(I)-Komplex im $L^{N4}OH$ -System leichter zu brechen ist als im TMPA-System. Diese geschwächte Bindung im $L^{N4}OH$ -Peroxo-Komplex könnte ebenfalls auf den im Vergleich zum TMPA-Liganden sterisch anspruchsvolleren $L^{N4}OH$ -Liganden oder den ungünstigeren Winkel zurückzuführen sein (siehe Bemerkungen zu k_2). Auch die grössere positive Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger für k_{-2} von $46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ beim $L^{N4}OH$ -System ist vorteilhaft im Hinblick auf eine schnelle Rückreaktion (TMPA-System: $\Delta S^\ddagger = 32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) und damit nachteilig für die Stabilität des Peroxo-Komplexes von $L^{N4}OH$.

Bemerkungen und Schlussfolgerungen zur Stabilitätskonstante des Peroxo-Komplexes K_2 sowie zur Reaktionsenthalpie ΔH° und Reaktionsentropie ΔS° :

Der Peroxo-Komplex von TMPA wird im Vergleich zu jenem von $L^{N4}OH$ schneller gebildet und zerfällt langsamer wieder zum Superoxo- und Cu(I)-Komplex, womit er eine enorm grössere Stabilität von rund drei bis vier Grössenordnungen über den gesamten

Temperaturbereich hinweg besitzt ($L^{N4}OH$ -System: $K_2 = 1.1 \cdot 10^8$ bis $3.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$; TMPA-System: $K_2 = 1 \cdot 10^{12}$ bis $1.8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$). Das Gleichgewicht liegt somit beim TMPA-System stärker auf der Peroxo-Komplexseite als beim $L^{N4}OH$ -System. Bei den tiefsten Temperaturen weist der end-on Peroxo-Komplex $[\{(TMPA)Cu^{II}\}_2O_2]^{2+}$ die grösste Stabilitätskonstante auf und ist auch im Vergleich zum Peroxo-Komplex $[\{(L^{N4}OH)Cu^{II}\}_2O_2]^{2+}$ am stabilsten. Die Standardreaktionsenthalpie ΔH° ist im TMPA-System ($\Delta H^\circ = -53 \text{ kJ mol}^{-1}$) viel grösser negativ als im $L^{N4}OH$ -System ($\Delta H^\circ = -39 \text{ kJ mol}^{-1}$) und damit vorteilhafter. Die Standardreaktionsenthalpie ΔS° ist im $L^{N4}OH$ -System geringfügig weniger unvorteilhaft als im TMPA-System ($L^{N4}OH$ -System: $\Delta S^\circ = -78 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; TMPA-System: $\Delta S^\circ = -82 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Raumtemperaturstabilität kann in beiden Systemen aber auf Grund der stark negativen Entropien ΔS° nicht erreicht werden.

Wei et al. haben ebenfalls die Oxygenierung der beiden Imidazolyl-substituierten TMPA Liganden $[(BPIA)Cu]^+$ und $[(BIPA)Cu]^+$ ($BPIA = (\text{bis}((2\text{-Pyridyl)methyl})(1\text{-methylimidazol-2-yl)-methyl)amin)$, $BIPA = (\text{bis}((1\text{-Methylimidazol-2-yl)methyl}-((2\text{-pyridyl)methyl)amin))$) untersucht (vgl. Abb. 4-90)^[55]. Die Reaktion von O_2 mit $[(BPIA)Cu]^+$ führt bei $T = -80^\circ\text{C}$ zu einem stabilen end-on trans-Peroxo-Komplex. Eine schnelle Reaktion von $[(BIPA)Cu]^+$ mit O_2 , welche aber zu einer oder mehreren instabilen Verbindungen führt, welche innert Minutenfrist zerfallen, kann in Benchtop-Experimenten bei -80°C in EtCN beobachtet werden. Es wird angenommen, dass dabei ein Peroxo-Komplex entsteht, dieser jedoch nur in geringen Mengen ausgebildet wird. Diese Beobachtungen bei der Oxygenierung der beiden Kupfer(I)-Komplexe von BPIA und BIPA deuten darauf hin, dass der Peroxo-Komplex immer instabiler wird, je mehr der Pyridyl-Ringe von TMPA durch Imidazolyl-Ringe ersetzt werden. Da in diesem Fall der Imidazolsubstituent nicht voluminöser ist als der Pyridyl-Ringe von TMPA, lässt sich die Instabilität der Peroxo-Komplexe von BPIA und BIPA gegenüber TMPA nicht auf sterische Hinderung zurückführen sondern auf den ungünstigeren Winkel zwischen den bindenden Orbitalen des Imidazol-Rings und dem Cu(II)-Zentrum gegenüber jenem zwischen den bindenden Orbitalen des Pyridin-Rings und dem Cu(II)-Zentrum.

Die Instabilität der Peroxo-Komplexe von BPIA und BIPA (im Vergleich zu jenem von TMPA) deckt sich exakt mit der weiter oben diskutierten Beobachtung, dass der Peroxo-Komplex von $L^{N4}OH$, welches ebenfalls einen - wenn auch im Vergleich zu BPIA und BIPA unterschiedlich

gebundenen - Imidazolyl-Ring (siehe Abb. Abb. 4-90) sowie zwei Pyridyl-Ringe besitzt, weniger stabil ist als der Peroxo-Komplex von TMPA.

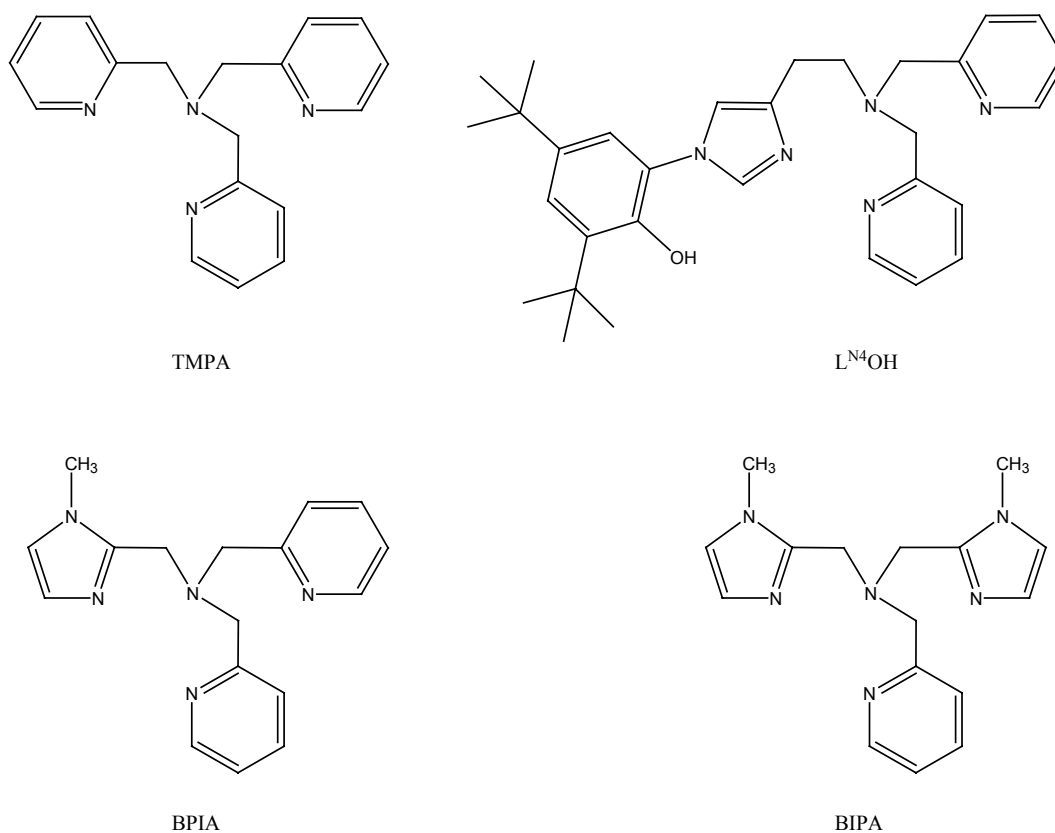


Abb. 4-90 Die Stammverbindung TMPA mit den davon abgeleiteten Imidazolyl substituierten Verbindungen L^{N4}OH, BPIA und BIPA.

Bemerkungen und Schlussfolgerungen zur Stabilitätskonstante K_{on} sowie zur Reaktionsenthalpie ΔH° und Reaktionsentropie ΔS° :

K_{on} lässt sich auch durch $K_{\text{on}} = K_1 \cdot K_2 = k_{\text{on}} / k_{-2}$ ausdrücken und beschreibt die Stabilität des Peroxo-Komplexes ausgehend vom Gleichgewicht $2[\text{LCu}^{\text{I}}]^+ + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[k_{\text{off}}]{k_{\text{on}}} [\{\text{LCu}^{\text{II}}\}_2\text{O}_2]^{2+}$. Die Standardreaktionsenthalpie setzt sich folgendermassen zusammen: $\Delta H^\circ(K_{\text{on}}) = \Delta H^\circ(K_1) + \Delta H^\circ(K_2) = \Delta H^\ddagger(k_{\text{on}}) - \Delta H^\ddagger(k_{-2})$. Analoges gilt für die Standardreaktionsentropie $\Delta S^\circ(K_{\text{on}})$.

Mit zunehmend wärmer werdender Temperatur wird die Stabilitätskonstante K_{on} in beiden Systemen kleiner. Die Stabilitätskonstante des Peroxo-Komplexes von TMPA ist um mehr als 5 (bei $T = 238$ K) resp. 7 (bei $T = 168$ K) Grössenordnungen grösser als jene des Peroxo-Komplexes von L^{N4}OH. Die frappant geringere Stabilität des Peroxo-Komplexes von L^{N4}OH ist

auf den sterisch anspruchsvolleren $L^{N4}OH$ -Liganden zurückzuführen. Sowohl die äusserst vorteilhafte Standardreaktionsenthalpie ΔH° von -93 kJ mol^{-1} ($L^{N4}OH$ -System: $\Delta H^\circ = -72 \text{ kJ mol}^{-1}$) und eine weniger unvorteilhafte Standardbildungsentropie ΔS° im TMPA-System von $-195 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($L^{N4}OH$ -System: $\Delta S^\circ = -209 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) unterstreichen diese Stabilität. Zu der sehr hohen negativen Standardbildungsentropie $\Delta S^\circ(K_{on})$ trägt vor allem K_1 mit der sehr grossen negativen Standardbildungsentropie $\Delta S^\circ(K_1)$ bei.

Während der Peroxo-Komplex in beiden Systemen TMPA und $L^{N4}OH$ bei den tiefsten Temperaturen eine beachtliche Stabilität aufweist, wird Raumtemperaturstabilität aufgrund der sehr hohen negativen Standardbildungsentropien $\Delta S^\circ(K_{on})$ in beiden Systemen nicht erreicht.

Bemerkungen und Schlussfolgerungen zur Peroxo-Komplexbildungsreaktion k_{on} :

Die Reaktionen, welche schlussendlich zum Peroxo-Komplex führen, lassen sich in einer Gleichung, welche durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{on} = K_1 \cdot k_2$ charakterisiert wird, zusammenfassen. Mit grösser werdender Temperatur wird dabei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in beiden Systemen kleiner. Interessant im Hinblick auf die Diskussionen zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Hochtemperaturbereich ist auch der Zahlenwert der Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger für k_{on} . Die sehr hohe negative Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger für k_{on} (TMPA-System: $\Delta S^\ddagger = -162 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $L^{N4}OH$ -System: $\Delta S^\ddagger = -163 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ist ein Indiz dafür, dass die Bildung des Peroxokomplexes über mehrere Stufen erfolgt. In diesem Fall verläuft die Bildung des Peroxo-Komplexes bekanntlicherweise über zwei Stufen mit dem Superoxo-Komplex als Zwischenprodukt. Die Aktivierungsentropien sind in beiden Systemen praktisch gleich gross und unvorteilhaft. Das TMPA-System besitzt mit $\Delta H^\ddagger = -23 \text{ kJ mol}^{-1}$ die vorteilhaftere Aktivierungsenthalpie als das $L^{N4}OH$ -System mit $\Delta H^\ddagger = -11 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Der Hochtemperaturbereich der beiden Systeme $L^{N3}OH$ und $L^{N4}OH$ im Vergleich.

Im Hochtemperaturbereich von $T = -25^\circ\text{C}$ bis $+25^\circ\text{C}$ wird das Dimer des $L^{N4}OH$ -Systems ohne spektroskopisch sichtbare Zwischenprodukte direkt durch die Oxygenierung von $[(L^{N4}OH)Cu]^+$

erhalten (siehe Gl. 4-25). Wie bereits bei den Bemerkungen zu k_{on} festgehalten wurde (siehe oben), zeugt die enorm hohe negative Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger für k_{HT} (siehe Tab. 4-16) von $\Delta S^\ddagger = -328 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (siehe Gl. 4-25) davon, dass die Bildung des Dimers über mehrere Reaktionsschritte erfolgt. Mit grosser Wahrscheinlichkeit verläuft die Bildung des Dimers analog zum Tieftemperaturbereich gemäss dem Reaktionsmechanismus bestehend aus den drei Gleichungen Gl. 4-22, Gl. 4-23 und Gl. 4-24. Nachfolgend wird beschrieben wie es möglich ist, dass im $\text{L}^{\text{N}4}\text{OH}$ -System ein Endprodukt über mehrere Zwischenprodukte gebildet werden kann, sich diese aber nicht in den spektralen Daten erkennen lassen.

Extrapoliert man die Werte aus dem Tieftemperaturbereich für den Hochtemperaturbereich (z.B. für 273.15 K) so sieht man, dass das erste mit K_1 bezeichnete Gleichgewicht auf der Eduktseite liegt. Das zweite Gleichgewicht mit K_2 liegt im Hochtemperaturbereich auf der Seite des Peroxo-Komplexes (die Gleichgewichtskonstante ist aber klein). Das erste links liegende schnelle Gleichgewicht würde dazu führen, dass der Cu(I)-Komplex in den Originaldaten sichtbar ist. Es würde zudem wenig Superoxo-Komplex gebildet, welcher durch das zweite rechts liegende Gleichgewicht sogleich in den Peroxo-Komplex umgewandelt würde. Die Konzentration an Superoxo-Komplex wäre somit so tief, dass dieser nicht in den spektroskopischen Daten als signifikante farbige Species zu erkennen wäre. Nimmt man an, dass ausgehend vom Peroxo-Komplex das Dimer in einer schnellen Reaktion gebildet wird, so lässt sich auch der Peroxo-Komplex nicht als signifikante farbige Species in den spektroskopischen Daten erkennen.

Im $\text{L}^{\text{N}3}\text{OH}$ -System erfolgt die Bildung des Dimers über eine Vorstufe. Auf Grund der ähnlichen Speziesspektren der Vorstufe des Dimers und des eigentlichen Dimers, könnten sich die beiden Species lediglich in ihrer Konformation unterscheiden. Das Dimer konnte von Karlin röntgenkristallographisch charakterisiert werden (siehe Abb. 4-78). Die Vorstufe des Dimers wird ohne sichtbare Zwischenprodukte direkt aus dem Cu(I)-Komplex $[(\text{L}^{\text{N}3}\text{OH})\text{Cu}]^+$ gebildet (siehe Gl. 4-30). Man erinnere sich aber an die parallele Nebenreaktion bei den tiefsten Messtemperaturen, durch welche ein side-on Peroxo-Komplex gebildet wird. Die hohe negative Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger für k_{HT} (siehe Tab. 4-16) von $\Delta S^\ddagger = -168 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (siehe Gl. 4-25) ist aber ebenfalls ein Indiz dafür, dass auch im $\text{L}^{\text{N}3}\text{OH}$ -System die Bildung der Vorstufe des Dimers über mehrere Reaktionsschritte erfolgt. Es lässt sich dabei nur vermuten über welche Zwischenprodukte diese Vorstufe des Dimers entsteht. Die Oxygenierung des Cu(I)-Komplexes $[(\text{L}^{\text{N}3}\text{OH})\text{Cu}]^+$ könnte zu einem Superoxo-Komplex führen, aus welchem durch Aufnahme

eines Lösungsmittelmoleküls und gegebenenfalls durch Abspaltung des phenolischen H-Atoms der Phenol-Imidazol-Einheit die Produkte $[(L^{N^3}OH)Cu^{+II}LM]^{2+}$ resp. $[(L^{N^3}O^-)Cu^{+II}LM]^{2+}$ gebildet werden, aus denen in weiteren Reaktionsschritten das Dimer entsteht. Möglich wäre es aber auch, dass die Oxygenierung des Cu(I)-Komplexes zu einem Peroxo-Komplex führt, aus welchem die Verbindungen $(L^{N^3}O^-)Cu^{+II}OOH$ und $[(L^{N^3}O^-)Cu^{+II}]^{2+}$ gebildet werden, welche in weiteren Reaktionsschritten zum Dimer weiterreagieren.

Die Auswertung des Hochtemperaturbereichs der beiden Systeme $L^{N^3}OH$ und $L^{N^4}OH$ enthält den Schlüsselschritt: $2 \cdot [(L^{N^X}OH)Cu^I]^+ + O_2 \xrightarrow{k_{HT}} \text{Zerfallsprodukt}$ ($X = 3$ oder 4 ; vgl. Gl. 4-25 und Gl. 4-30). Das $L^{N^3}OH$ -System besitzt mit $\Delta H^\ddagger = -9.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (siehe Tab. 4-16) eine beträchtlich weniger günstige Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger für k_{HT} als das $L^{N^4}OH$ -System mit $\Delta H^\ddagger = -41.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger für k_{HT} des $L^{N^3}OH$ -Systems ist mit $\Delta S^\ddagger = -168 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ weniger unvorteilhaft als jene des $L^{N^4}OH$ -Systems mit $\Delta S^\ddagger = -328 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Dies kommt gerade im Hochtemperaturbereich zum tragen, womit bei allen in Tab. 4-16 aufgeführten Temperaturen die Vorstufe des Dimers des $L^{N^3}OH$ -Systems viel schneller gebildet wird, als das Dimer des $L^{N^4}OH$ -Systems.

Bei UV-VIS-Benchtop-Experimenten^[50] der Oxygenierung des Cu(I)-Komplexes $[(L^{N^4}OMe)Cu^I]B(C_6F_5)_4$ in THF entsteht bei $T = -78^\circ\text{C}$ ein purpurfarbendes Kupfer-Sauerstoffaddukt mit spektralen Eigenschaften eines trans- μ -1,2-Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes ($\lambda_{\text{max}} = 537 \text{ nm}$, $\epsilon = 9500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\lambda = 610 \text{ nm}$, $\epsilon = 7500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Äusserst interessant ist dabei die Tatsache, dass dieser Peroxo-Komplex stabil bleibt und kein Dimer ausgebildet wird. Es ist somit offensichtlich, dass bei diesen Modellverbindungen eine Phenol-Imidazol-Einheit vorhanden sein muss, deren H-Atom deprotoniert werden kann, damit ein Dimer gebildet werden kann. Wasserstoffperoxid konnte von der Arbeitsgruppe Karlin weder im $L^{N^3}OH$ - noch im $L^{N^4}OH$ -System bei den Oxygenierungsreaktionen als Zerfallsprodukt nachgewiesen werden^[50]. Damit lässt sich nicht genau sagen, was mit dem Disauerstoff und dem phenolischen H-Atom geschieht, welche im Verlauf der Bildung des Dimers abgespalten werden. In Cytochrom c Oxidase wird vorgeschlagen, dass das phenolische H-Atom von Tyrosin aus der His-Tyr Einheit die Funktion eines Protonendonors bei der katalytischen Sauerstoffreduktion übernimmt^[47, 48].

Parameter	$L^{N^4}OH$	$L^{N^3}OH$ [28]
k_{HT} ($M^{-2}s^{-1}$)		
235 K		$(1.01 \pm 0.04) \cdot 10^6$
248 K	$(1.59 \pm 0.07) \cdot 10^4$	$(8.3 \pm 0.2) \cdot 10^5$
273 K	$(2.82 \pm 0.06) \cdot 10^3$	$(6.0 \pm 0.1) \cdot 10^5$
293 K	$(8.8 \pm 0.3) \cdot 10^2$	$(4.9 \pm 0.2) \cdot 10^5$
298 K	$(6.8 \pm 0.2) \cdot 10^2$	
ΔH^\ddagger ($kJ\ mol^{-1}$)	-41.0 ± 0.9	-9.4 ± 0.6
ΔS^\ddagger ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)	-328 ± 3	-168 ± 2

Tab. 4-16 Kinetische Parameter des Hochtemperaturbereichs der Oxygenierungsreaktion von $(L^{N^4}OH)Cu$ in THF und $(L^{N^3}OH)Cu$ in CH_2Cl_2 .

Parameter	L ^{N4} OH	TMPA ^[49]
k₂ (M⁻¹s⁻¹)		
168 K	(7.3 ± 0.4) · 10 ³	(3.30 ± 0.08) · 10 ⁴
183 K	(3.0 ± 0.1) · 10 ⁴	(1.00 ± 0.02) · 10 ⁵
223 K	(5.2 ± 0.4) · 10 ⁵	(9.53 ± 0.08) · 10 ⁵
238 K	(1.2 ± 0.1) · 10 ⁶	(1.84 ± 0.02) · 10 ⁶
ΔH [‡] (kJ mol ⁻¹)	22.6 ± 0.6	17.4 ± 0.1
ΔS [‡] (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-32 ± 3	-49.8 ± 0.6
k₂ (s⁻¹)		
213 K	(9.5 ± 0.6) · 10 ⁻¹	(1.4 ± 0.9) · 10 ⁻³
223 K	4.7 ± 0.2	(9 ± 4) · 10 ⁻³
238 K	(4.1 ± 0.3) · 10 ¹	(1.0 ± 0.3) · 10 ⁻¹
ΔH [‡] (kJ mol ⁻¹)	61 ± 2	70 ± 4
ΔS [‡] (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	46 ± 9	32 ± 14
k_{on} (M⁻²s⁻¹)		
168 K	(2.7 ± 0.2) · 10 ⁷	(2 ± 1) · 10 ¹¹
183 K	(1.57 ± 0.06) · 10 ⁷	(6 ± 2) · 10 ¹⁰
223 K	(5.3 ± 0.4) · 10 ⁶	(4.3 ± 0.4) · 10 ⁹
238 K	(3.9 ± 0.4) · 10 ⁶	(2.1 ± 0.1) · 10 ⁹
ΔH [‡] (kJ mol ⁻¹)	-11.0 ± 0.6	-23 ± 2
ΔS [‡] (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-163 ± 3	-162 ± 9

Parameter	L ^{N4} OH	TMPA ^[49]
K₁ (M⁻¹)		
168 K	(3.78 ± 0.06) · 10 ³	(6 ± 3) · 10 ⁶
183 K	(5.28 ± 0.05) · 10 ²	(6 ± 2) · 10 ⁵
223 K	(1.01 ± 0.01) · 10 ¹	(4.5 ± 0.4) · 10 ³
238 K	(3.22 ± 0.06) · 10 ⁰	(1.12 ± 0.05) · 10 ³
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-33.6 ± 0.1	-41 ± 2
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-131.3 ± 0.7	-114 ± 7
K₂ (M⁻¹)		
168 K	(1.1 ± 0.5) · 10 ⁸	1 · 10 ¹² g
183 K	(1.1 ± 0.3) · 10 ⁷	5 · 10 ¹⁰ g
223 K	(1.11 ± 0.09) · 10 ⁵	(1.1 ± 0.5) · 10 ⁸
238 K	(3.0 ± 0.4) · 10 ⁴	(1.8 ± 0.6) · 10 ⁷
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-39 ± 2	-53 ± 4
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-78 ± 10	-82 ± 14
K_{on} (M⁻²)		
168 K	(4 ± 2) · 10 ¹¹	7 · 10 ¹⁸ g
183 K	(6 ± 2) · 10 ⁹	3 · 10 ¹⁶ g
223 K	(1.12 ± 0.09) · 10 ⁶	(5 ± 2) · 10 ¹¹
238 K	(1.0 ± 0.1) · 10 ⁵	(2.0 ± 0.7) · 10 ¹⁰
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-72 ± 2	-93 ± 3
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-209 ± 10	-195 ± 9

^g Stark extrapolierter Wert mit hoher Ungenauigkeit

Tab. 4-17 Kinetische und thermodynamische Parameter der Oxygenierungsreaktion des L^{N4}OH- und TMPA-Systems in THF.

4.5 Literaturverzeichnis

- [1] Karlin, K.D., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1324-1336.
- [2] Cruse, R.W., Kaderli, S., Karlin, K.D., Zuberbühler, A.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6882-6883.
- [3] Karlin, K.D., Zuberbühler, A.D., *Formation, structure, and reactivity of copper dioxygen complexes*. Bioinorganic Catalysis (2nd Edition, Revised and Expanded). **1999**. 469-534.
- [4] Karlin, K.D., Kaderli, S., Zuberbühler, A.D., *Accounts Chem. Res.*, **1997**, 30, 139-147.
- [5] Karlin, K.D., Tolman, W.B., Kaderli, S., Zuberbühler, A.D., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **1997**, 117, 215-222.
- [6] Karlin, K.D., Tyeklar, Z., *Bioinorganic Chemistry of Copper*. **1993**. Chapman & Hall: New York. 506 pp.
- [7] Solomon, E.I., Baldwin, M.J., Lowery, M.D., *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 521-542.
- [8] Kitajima, N., *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, 39, 1-77.
- [9] Sorrell, T.N., *Tetrahedron*, **1989**, 45, 3-68.
- [10] Karlin, K.D., Tyeklar, Z., *Functional biomimics for copper proteins involved in reversible O₂-binding, substrate oxidation/oxygenation and nitrite reduction*. Advances in Inorganic Biochemistry. Vol. 9. **1994**. 123-172.
- [11] Solomon, E.I., Sundaram, U.M., Machonkin, T.E., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2563-2605.
- [12] Fox, S., Karlin, K.D., *Active Oxygen in Biochemistry: Dioxygen reactivity in copper proteins and complexes*. Structure Energetics and Reactivity in Chemistry Series, ed. J.S. Valentine, et al. Vol. 3. **1995**. Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall: Glasgow. 188-231.
- [13] Decker, H., Dillinger, R., Tuczek, F., *Angew Chem Int Edit*, **2000**, 39, 1591-1595.
- [14] Nasir, M.S., Karlin, K.D., McGowty, D., Zubieta, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 698-700.
- [15] Sanyal, I., et al., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4322-4332.
- [16] Karlin, K.D., Haka, M.S., Cruse, R.W., Gultneh, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 5828-5829.
- [17] Jung, B., Karlin, K.D., Zuberbühler, A.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3763-3764.
- [18] Liang, H.C., et al., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 5884-5894.
- [19] Karlin, K.D., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 1196-1207.
- [20] Karlin, K.D., et al., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1436-1451.
- [21] Pidcock, E., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1299-1308.
- [22] *unveröffentlichte Ergebnisse von Hong aus der Arbeitsgruppe von Prof. Karlin.*
- [23] Kitajima, N., et al., *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, **1988**, 151-152.

- [24] Kitajima, N., Fujisawa, K., Morooka, Y., Toriumi, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8975-8976.
- [25] Kitajima, N., Morooka, Y., *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 737-757.
- [26] Karlin, K.D., et al., *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 1271-1280.
- [27] Zhang, C.X., *Dissertation*, **2001**. Departement of Chemistry, Johns Hopkins University, Baltimore.
- [28] Galliker, B., et al., *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, 86, 228-228.
- [29] Karlin, K.D., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9506-9514.
- [30] Vollhardt, K.P.C., *Organische Chemie*. 1. korrigierter Nachdruck. **1990**. VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, Basel, Cambridge, New York. 894-895.
- [31] Baldwin, M.J., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8671-8679.
- [32] Jacobson, R.R., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3690-3692.
- [33] Karlin, K.D., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5868-5870.
- [34] Weitzer, M., et al., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1800-1806.
- [35] Weitzer, M., *Dissertation*, **2003**. Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Alexander Universität, Erlangen–Nürnberg.
- [36] Becker, M., Heinemann, F.W., Schindler, S., *Chem.-Eur. J.*, **1999**, 5, 3124-3129.
- [37] Kopf, M.-A., Karlin, K.D., *Models of copper enzymes and heme-copper oxidases. Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*. **2000**. 309-362.
- [38] Tyeklar, Z., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2677-2689.
- [39] Weitzer, M., *Konferenzposter ICBIC 10, Florenz*, **2001**. Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Alexander Universität, Erlangen–Nürnberg.
- [40] Blackburn, N.J., et al., *Biochemistry*, **1994**, 33, 10401-10407.
- [41] Iwata, S., Ostermeier, C., Ludwig, B., Michel, H., *Nature (London)*, **1995**, 376, 660-669.
- [42] Hill, B.C., *J. Biol. Chem.*, **1991**, 266, 2219-2226.
- [43] Richter, O.M.H., Ludwig, B., *Reviews of Physiology, Biochemistry and Pharmacology*, **2003**, 147, 47-74.
- [44] Chan, S.I., Li, P.M., *Biochemistry*, **1990**, 29, 1-12.
- [45] Michel, H., Behr, J., Harrenga, A., Kannt, A., *Annu. Rev. Biophys. Biomolec. Struct.*, **1998**, 27, 329-356.
- [46] Kim, E., Chufan, E.E., Kamaraj, K., Karlin, K.D., *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)*, **2004**, 104, 1077-1133.
- [47] Yoshikawa, S., et al., *Science*, **1998**, 280, 1723-1729.
- [48] Soulimane, T., et al., *Embo J.*, **2000**, 19, 1766-1776.
- [49] Neuhold, B., *Dissertation*, **2000**. Departement Chemie, Universität Basel, Basel.

- [50] Kamaraj, K., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6028-6029.
- [51] Zhang, C.X., et al., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1807-1824.
- [52] Jung, B., *Dissertation*, **1995**. Departement Chemie, Universität Basel, Basel.
- [53] *Messserie von Susan Kaderli, Gruppe Zuberbühler*, **2000**. Departement Chemie, Universität Basel,
- [54] Flury, B., Riedwyl, H., *Angewandte multivariate Statistik*. **1993**. Gustav Fischer Verlag: Stuttgart. 174-175.
- [55] Wei, N., Murthy, N.N., Tyeklar, Z., Karlin, K.D., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1177-1183.

5. Zusammenfassung

Im Zentrum der vorliegenden Arbeit standen die UV/VIS-spektroskopische Tieftemperatur Stopped-Flow Kinetik und die multivariate Datenanalyse mit welchen die Oxygenierungsreaktionen von sechs verschiedenen biomimetischen Kupfer(I)-Komplexen untersucht wurden (Liganden: siehe Abb. 5-1).

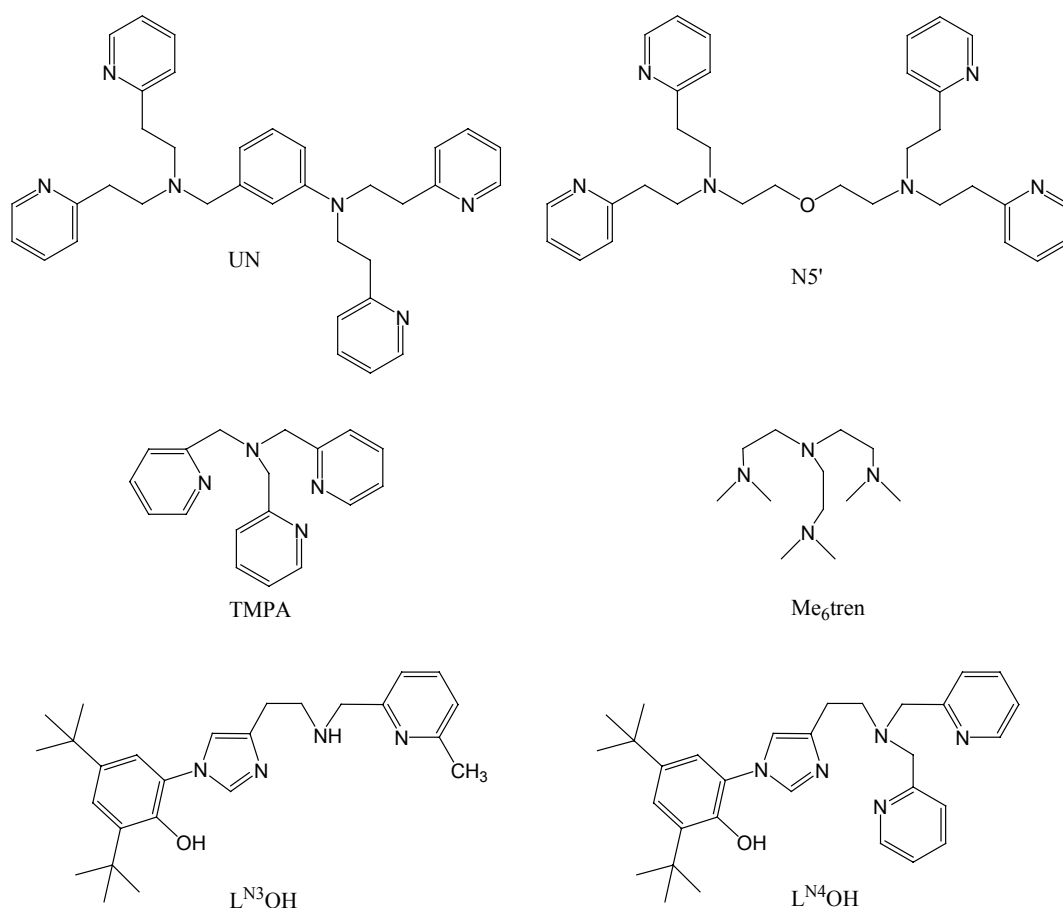


Abb. 5-1 Die sechs Liganden UN, N5', TMPA, Me₆tren, L^{N3}OH und L^{N4}OH deren Cu(I)-Komplexe oxygeniert wurden.

Die bei den Oxygenierungsreaktionen gebildeten Kupfer-Disauerstoffaddukte sowie deren Bildungs- und Zerfallsreaktionen konnten erfolgreich charakterisiert werden. Aus den dabei zugänglichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k) und Aktivierungsparametern (ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger) konnten bei Vorhandensein eines Gleichgewichts auch thermodynamische Parameter (K , H° und ΔS°) bestimmt werden. Mit Hilfe dieser kinetischen und thermodynamischen Parameter liessen sich die Oxygenierungsreaktionen ähnlicher Kupfer(I)-Komplexe dieser Arbeit

untereinander und mit einer Vielzahl weiterer ähnlicher Verbindungen aus der Literatur vergleichen. Dabei konnte in den UN, N5' und L^{N4}OH-Systemen auch der Einfluss sterischer Effekte auf die Oxygenierungsreaktionen aufgezeigt und Rückschlüsse auf die Struktur der involvierten Kupfer-Disauerstoffaddukte gezogen werden.

Die vorliegende Arbeit besteht aus drei Projekten. Im folgenden sollen nun die wichtigsten Erkenntnisse und Eckdaten aus der Analyse der darin vorkommenden Oxygenierungsreaktionen zusammengefasst werden.

Projekt 1: Die Oxygenierungsreaktionen der UN- und N5'-Systeme in CH₂Cl₂

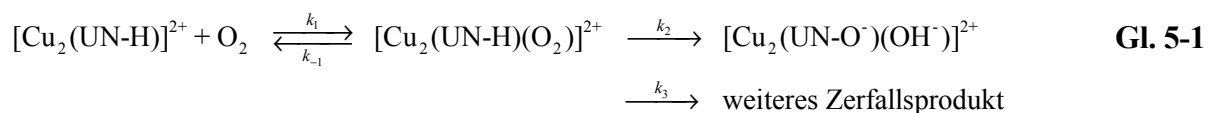
Der unsymmetrische Ligand UN besitzt einen Benzolring und zwei bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin-Einheiten, wovon eine davon direkt und die andere über eine Methylengruppe mit dem Benzolring verbunden ist. Im symmetrischen Ligand H-XYL-H sind beide bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin-Einheiten über eine Methylengruppe mit dem Benzolring verbunden. Der Dikupfer(I)-Komplex mit UN besitzt eine identische Koordinationssphäre wie der Dikupfer(I)-Komplex mit H-XYL-H. Ersterer weist aber eine erhebliche sterische Beanspruchung auf.

Der [Cu₂O₂]²⁺-Kern des Peroxo-Kupferkomplexes mit UN vermag unter milden Bedingungen eine C-H-Bindung des Benzolrings zu oxidieren, womit der Peroxo-Kupferkomplex mit UN eine Modellverbindung einer Monooxygenase (z.B. Tyrosinase) darstellt.

Auch der dinukleare [Cu₂(N5')] ²⁺-Komplex besitzt zwei bis[2-(2-Pyridyl)ethyl]amin-Einheiten welche allerdings Ether-verbrückt sind. Das Sauerstoffatom der Ether-Brücke koordiniert im Dikupfer(I)-Komplex an beide Kupfer(I)-Zentren und stellt somit einen strukturellen Zwang dar.

Der strukturelle Zwang führt dazu, dass die Peroxo-Kupferkomplexe mit UN und N5' einen stark gebogenen [Cu₂O₂]²⁺-Kern (Butterfly-Geometrie) besitzen. Dies kann beim N5' durch Vergleichen der Bandenlagen der Peroxo-Kupferkomplexe mit N5' und Nn (n = 3, 4 oder 5) veranschaulicht werden.

Mit Hilfe der beiden Liganden UN und N5' konnten die Auswirkungen strukturellen Zwangs auf die Kinetik und Thermodynamik der Oxygenierung der Dikupfer(I)-Komplexe sowie den Zerfall der dabei entstehenden Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexe aufgezeigt werden. Mittels Multiwavelength-Messdaten und Singlewavelength-Messdaten konnten der Einfluss von Photochemie auf den Zerfall der beiden Peroxo-Komplexe untersucht und die Unterschiede aufgezeigt werden.



Für beide Systeme ist es gelungen, die Messdaten über den gesamten gemessenen Temperaturbereich hinweg (UN-System: $T = -90$ bis -35°C ; N5'-System: $T = -90$ bis -5°C), durch plausible Reaktionsmodelle zu beschreiben (UN-System: Gl. 5-1, N5'-System: Gl. 5-2), welche zu sinnvollen berechneten Spektren, Eyring- und Van't Hoff-Plots führen. Die kinetischen und thermodynamischen Parameter besitzen nur geringe Standardabweichungen und sind mit anderen Systemen vergleichbar. Die Übereinstimmung zwischen Modellfunktion und Originaldaten ist für alle Messserien mit unterschiedlichen Totalkonzentrationen an Cu(I)-Komplex und O_2 , bei allen Messtemperaturen und Wellenlängen gegeben.

Durch Oxygenierung des Dikupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 349 \text{ nm}$) entsteht ohne sichtbares Zwischenprodukt der side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{UN-H})(\text{O}_2)]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 361 \text{ nm}$, $\epsilon = 11472 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 524 \text{ nm}$, $\epsilon = 883 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) welcher zum Hydroxylierungsprodukt $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{UN-O}^{\cdot})(\text{OH}^{\cdot})]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 353 \text{ nm}$, $\epsilon = 4525 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 630 \text{ nm}$, $\epsilon = 330 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zerfällt. Durch Oxygenierung des Dikupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}_2(\text{N5'})]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 340$) entsteht ebenfalls ohne sichtbares Zwischenprodukt der side-on $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Peroxo-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{N5'})(\text{O}_2)]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 361 \text{ nm}$, $\epsilon = 14153 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 472 \text{ nm}$, $\epsilon = 3430 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Schulter bei ca. 570 nm) welcher zu O- und N-Dealkylierungsprodukten ($\lambda = 360 \text{ nm}$, $\epsilon = 3307 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 665 \text{ nm}$, $\epsilon = 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zerfällt.

Eine kleine positive Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und eine stark negative Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger für die Bildungsreaktionen (k_1) der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexe mit UN und N5' ist Indiz dafür, dass sie über ein experimentell nicht beobachtbares Zwischenprodukt gebildet werden, welches sich mit $[\text{Cu}_2(\text{UN})]^{2+}$ bzw. $[\text{Cu}_2(\text{N5'})]^{2+}$ in einem schnellen vorgelagerten, links liegenden Gleichgewicht befindet.

Sterische Hinderungen und Zwänge erhöhen die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger der Bildungsreaktion der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexe mit UN und N5', wodurch diese im Vergleich zu Systemen ohne sterische Hinderung (N5-System bzw. H-XYL-H-System) langsamer gebildet werden. Der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex mit UN wird über den gesamten

Temperaturbereich von 183 bis 298 K schneller gebildet als jener von N5', womit sich die Koordination des Sauerstoffatoms im Brückenligand von N5' an die beiden Kupfer(I)-Zentren nachteiliger als der sterische Zwang durch den verkürzten Brückenliganden von UN auswirkt.

Die sterischen Zwänge bewirken, dass die Cu-O-Bindung eine reduzierte Stabilität aufweist, was zu einer kleineren Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger für k_1 sowie grösseren k_{-1} -Werten führt. Der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex z.B. mit UN zerfällt deshalb wieder schneller in die Edukte als jener mit H-XYL-H.

Die Auswertung von Multiwavelength-Messdaten hat gezeigt, dass der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex mit UN im Temperaturbereich von $T = -90$ bis -60°C photochemisch dominiert in einer aromatischen Hydroxylierungsreaktion zerfällt. Erst bei Temperaturen $T > -40^\circ\text{C}$ dominiert die thermische Hydroxylierungsreaktion. In beiden Fällen entsteht dasselbe phenoxo- und hydroxoverbrückte Hydroxylierungsprodukt $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{UN-O})(\text{OH})]^{2+}$, welches ebenfalls eine Butterfly-Geometrie besitzt. Wird der photochemische Zerfall durch ein entsprechendes experimentelles Setup unterbunden (Singlewavelength-Gerät), bleibt der Peroxo-Komplex von UN bei Temperaturen von $T = -90^\circ\text{C}$ während mehrerer Minuten stabil und zerfällt erst bei viel höheren Temperaturen merklich. Im Temperaturbereich von $T = -80$ bis -40°C konnten die Geschwindigkeitskonstanten für den rein thermischen Zerfall des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes mit UN aus Singlewavelength-Messdaten berechnet werden.

Die Butterfly-Geometrie des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes mit UN verhindert eine optimale Ausrichtung der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2^{2-}$ -Gruppe zum Xylyl-Ring, wodurch die Hydroxylierungsreaktion, bei welcher es sich um eine aromatische Substitutionsreaktion handelt, im UN-System langsamer abläuft als im H-XYL-H System.

Der N5' Ligand besitzt mit seinem Ether-Sauerstoffatom einen viel schlechteren Chromophoren als der UN-Ligand mit dem Benzolring im Brückenligand. Die Untersuchungen der Singlewavelength- und Multiwavelength-Messungen haben wie erwartet gezeigt, dass der Zerfall des Peroxo-Dikupfer(II)-Komplexes von N5', bei welchem O-Dealkylierungs- und N-Dealkylierungsprodukte entstehen, nur bei den tiefsten Temperaturen geringfügig durch Photochemie beschleunigt wird und im ganzen Temperaturbereich thermisch dominiert ist. Selbst bei Vorhandensein von Photochemie, zerfällt der Peroxo-Dikupfer(II)-Komplex mit N5' bei Temperaturen von $T = -78^\circ\text{C}$ nur unwesentlich.

^a Wert aus linearer Regression.

Projekt 2: Einflüsse durch überschüssigen Ligand und überschüssigen freien Cu(I)-Ligand-komplex in den TMPA- und Me₆tren-Systemen

Ältere stopped-flow-Messungen der Arbeitsgruppe Zuberbühler, welche die Oxygenierung von Cu(I)-Komplexen mit TMPA (TMPA = tris(2-Pyridylmethyl)amin)^[31-33] untersuchten, gaben Anlass zur Vermutung, dass bei Verwendung von luftgesättigten Lösungsmitteln an Stelle von sauerstoffgesättigten Lösungsmitteln als Oxidationsmittel, der Zerfall des trans-μ-1,2-Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2^{2+}$ beschleunigt wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde geprüft, ob überschüssiger Cu(I)-TMPA-Komplex resp. Cu(I)-Me₆tren-Komplex den Zerfall der Peroxo-Kupferkomplexe mit TMPA resp. mit Me₆tren (Me₆tren = tris(2-Dimethylaminoethyl)amin) zu beschleunigen vermag. Da die Synthese eines reinen Cu(I)-Me₆tren-Komplexes durch Disproportionierung in den Cu(II)-Komplex und elementares Kupfer erschwert wird, kam für Stopped-flow-Messungen nur die in situ Herstellung einer Cu(I)-Me₆tren-Lösung in Frage. Da die Komplexbildungsreaktion viel schneller als die nachfolgende Reaktion mit Disauerstoff ist und innerhalb der Mischzeit des stopped-flow-Instruments abläuft, wird die Oxygenierungsreaktion des Cu(I)-Komplexes durch die Komplexbildung nicht störend beeinflusst. Auch bei einigen Serien des TMPA-Systems wurden die Cu(I)-TMPA-Komplexe in situ hergestellt.

Durch Vergleichen von Extinktions-Zeit-Darstellungen von Serien mit unterschiedlich grossem Überschuss an TMPA aber praktisch gleichen Sauerstoff- und Cu(I)-Salzkonzentrationen konnte gezeigt werden, dass ein Überschuss an TMPA weder auf die Bildung des Superoxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2]^+$, noch dessen Zerfall, noch die Bildung des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2^{2+}$ einen Einfluss hat. Der Zerfall des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2^{2+}$ wird allerdings durch einen Überschuss an TMPA beschleunigt.

Bei den Serien mit Sauerstoffüberschuss liegt bei den tiefsten Temperaturen im Gleichgewicht nur ein kleiner Anteil von unter 1% (100% = Totalkonzentration an O₂) in Form des freien Cu(I)-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{RCN})]^+$ (R = Me vom Cu(I)-Salz $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ oder R = Et vom Lösungsmittel Propionitril) vor. Für zwei Serien, mit Mengen an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex von 0.3% und 0.02%, konnten die Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden. Dies erfolgte über die Steigung der Kurve des Zerfalls des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2^{2+}$. Diese besitzt im Zeitfenster von 0 bis 50 s und einem Temperaturbereich von $T = -88$ bis -73°C die Form einer Gerade. Der Vergleich dieser Geschwindigkeitskonstanten ergab, dass freier Cu(I)-TMPA-Komplex den Zerfall nicht in dem Ausmass beschleunigt, wie dies zu erwarten wäre, wenn das Geschwindigkeitsgesetz des Zerfalls des Peroxo-Komplexes $[(\text{TMPA})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2^{2+}$ erster Ordnung bezüglich der

Konzentration an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex wäre. Die Beschleunigung war nur sehr gering. Darüber hinaus waren bei diesen sehr geringen Mengen an freiem Cu(I)-TMPA-Komplex Störungen durch Nebenreaktionen nicht auszuschliessen. Eine zuverlässige Aussage ob freier Cu(I)-TMPA-Komplex nun wirklich den Zerfall des Peroxo-Kupferkomplexes mit zu beschleunigen vermag, liess sich deshalb nur auf Basis der Messserien mit einer hohen Konzentration an freiem Cu(I)-Komplex treffen.

Der Vergleich der Extinktions-Zeit-Darstellungen zweier Serien mit Überschüssen an Cu(I)-TMPA-Komplex von 50% und 300% zeigte eindeutig, dass der Zerfall des Peroxo-Kupferkomplexes mit TMPA unabhängig von der Konzentration an freiem Cu(I)-TMPA Komplex immer gleich schnell verläuft. Der Zerfall des Peroxo-Kupferkomplexes mit TMPA wird somit eindeutig nicht durch einen Überschuss an freiem Cu(I)-Komplex beschleunigt.

Für das Me₆tren-System konnte mit Hilfe von Extinktions-Zeit-Darstellungen gezeigt werden, dass ein Überschuss an Me₆tren weder einen Einfluss auf die Bildung noch den Zerfall des Peroxo-Kupferkomplexes $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cu}^{\text{II}}]_2\text{O}_2^{2+}$ hat.

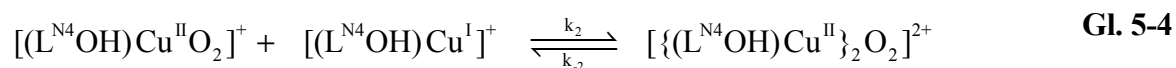
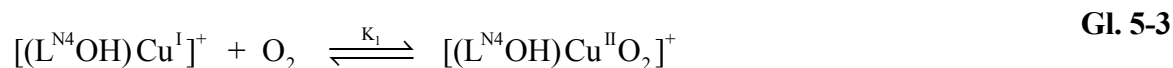
Auch der Zerfall des Peroxo-Kupferkomplexes mit Me₆tren verläuft unabhängig von der Konzentration an freiem Cu(I)-Me₆tren-Komplex immer gleich schnell. Ein Überschuss an freiem Cu(I)-Komplex $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{RCN})]^+$ führt also zu keiner Beschleunigung des Zerfalls des Peroxo-Kupferkomplexes mit Me₆tren.

Projekt 3: Oxygenierungsreaktionen des $L^{N^3}OH$ -Systems in CH_2Cl_2 und des $L^{N^4}OH$ -Systems in THF

Die drei- und vierzähligen Pyridylalkylamin Chelatliganden $L^{N^3}OH$ und $L^{N^4}OH$, welche eine Imidazol-Phenol-Einheit mit einer kovalenten C-N-Bindung besitzen, sowie deren Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe, sind Modellverbindungen für das heterodinukleare high-spin Fe(III)-Cu(II)-Zentrum der Cytochrom c Oxidase mit seiner His-Tyr Einheit, an welchem die katalytische Reduktion von O_2 zu H_2O erfolgt.

Die Analyse der Oxygenierungsreaktion von $L^{N^4}OH$ gliedert sich in drei Temperaturbereiche. Sowohl für den Tieftemperaturbereich ($T = -105$ bis $-66^\circ C$ resp. $-35^\circ C$ je nach vorliegender Cu(I)-Komplextotalkonzentration; Gl. 5-3, Gl. 5-4 und Gl. 5-5) als auch den Hochtemperaturbereich ($T = -25$ bis $+25^\circ C$; Gl. 5-6) konnte ein Reaktionsmodell gefunden werden, welches die Messdaten zu repräsentieren vermag. Das Reaktionsmodell des Tieftemperaturbereichs von $L^{N^4}OH$ entspricht jenem von TPA, wobei die berechneten Spektren der beiden Systeme einander sehr ähnlich sind. Das Reaktionsmodell des mittleren Temperaturbereichs, welches leider nicht ermittelt werden konnte, vermag die Parameter bei den höchsten Temperaturen des Tieftemperaturbereichs bei den Serien mit niedriger Totalkonzentration an $[(L^{N^4}OH)Cu^I]^+$ geringfügig zu beeinflussen.

Reaktionsmechanismus im Temperaturbereich von $T = -105$ bis $-35^\circ C$:



Vereinfachter Reaktionsmechanismus im Temperaturbereich von $T = -25$ bis $+25^\circ C$ (Gl. 5-3, Gl. 5-4 und Gl. 5-5 kollabieren zu Gl. 5-6):



Bei der Oxygenierung des Komplexes $[(L^{N^4}OH)Cu^I]^+$ und seinem strukturell ähnlichen Komplex $[(TPA)Cu^I]^+$ ist die Bildung des Superoxo-Komplexes $[(L^{N^4}OH)Cu^I]^+$ in THF bereits innerhalb der Mischzeit abgeschlossen. Mit Hilfe eines Satzes an plausiblen berechneten Speziesspektren konnten die Konzentrationen an $[(L^{N^4}OH)Cu^I]^+$, $[(L^{N^4}OH)Cu^{II}O_2]^+$, $[\{(L^{N^4}OH)Cu^{II}\}_2O_2]^{2+}$ und O_2 in den ersten Spektren und mit ihnen über das Massenwirkungsgesetz schlussendlich die Gleichgewichtskonstanten K_1 (Gl. 5-3) im Temperaturbereich von $T = -105$ bis $-35^\circ C$ berechnet werden. Die Datenpunkte des Van't Hoff-

Plots von K_1 weisen eine äusserst geringe Streuung auf, was sich auch am hervorragenden Korrelationskoeffizienten von $R = 0.998$ erkennen lässt.

Ausgehend von den K_1 -Werten konnten weitere Parameter k_2 und k_{-2} für den Tieftemperaturbereich bestimmt werden. Auch die Berechnung von $k_{on} = K_1 \cdot k_2$ sowie $K_2 = k_2 / k_{-2}$ und $K_{on} = k_{on} / k_{-2}$ war erfolgreich. Da die Auswertung im Tieftemperaturbereich nur durch Verwenden eines reduzierten Datensatzes gelingt, bei welchem die Messpunkte für den Zerfall des Peroxo-Kupferkomplexes mit $L^{N4}OH$ herausgeschnitten wurden, lässt sich über die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion aus Gl. 5-5 nichts aussagen.

Auf Basis der kinetischen und thermodynamischen Parameter konnten die Oxygenierungsreaktionen des $L^{N4}OH$ -Systems mit den bereits bekannten Werten des TMPA-Systems in THF verglichen und dabei die Auswirkungen des vorhandenen strukturellen Zwangs im $L^{N4}OH$ -System aufgezeigt werden. Zum einen ist der Ligand $L^{N4}OH$, welcher neben den beiden 2-Pyridylmethyl-Einheiten eine voluminöse Phenol-Imidazol-Ethyl-Einheit besitzt sterisch anspruchsvoller als der Ligand TMPA mit seinen drei 2-Pyridylmethyl-Einheiten. Zum anderen kann der Austausch eines Pyridin-Rings durch einen Imidazol-Ring, auf Grund des dadurch veränderten Bindungswinkels, zu einer geringeren Überlappung zwischen dem Orbital des freien Elektronenpaares des N-Atoms und dem für die Koordination benötigten d-Orbital der Cu(I)- resp. Cu(II)-Zentren führen. Das Cu(I)- resp. Cu(II)-Zentrum von $L^{N4}OH$ wäre somit nicht so elektronenreich wie jenes von TMPA.

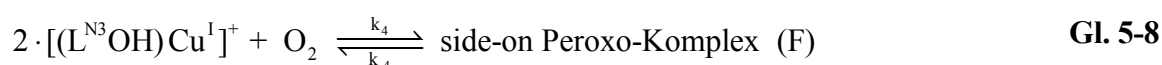
Aufgrund dieser sterischen Hinderungen und Zwänge sind sowohl der Superoxo- als auch der Peroxo-Kupferkomplex mit $L^{N4}OH$ weniger stabil als jener mit TMPA was sich in den kleineren Stabilitätskonstanten K_1 , K_2 und K_{on} äussert. Raumtemperaturstabilität des Peroxo-Kupferkomplexes konnte aufgrund der sehr hohen negativen Standardbildungsentropien ΔS° (für K_2 und K_{on}) weder im $L^{N4}OH$ - noch im TMPA-System erreicht werden. Auch die beim $L^{N4}OH$ -System im Vergleich zum TMPA-System niedrigere Geschwindigkeitskonstante k_2 für die Bildung des Peroxo-Kupferkomplexes und die viel grössere Geschwindigkeitskonstante k_{-2} für die Rückreaktion, liessen sich auf die durch sterische Hinderung und Zwänge geschwächte Cu-O-Bindung im Peroxo-Kupferkomplex mit $L^{N4}OH$ zurückführen.

Im Hochtemperaturbereich konnte die Oxygenierung des Komplexes $[(L^{N4}OH)Cu]^+$, bei welcher das Dimer $[(L^{N4}O^-)Cu]_2^{2+}$ ohne sichtbares Zwischenprodukt gebildet wird, mit Hilfe des Reaktionsmechanismus Gl. 5-6 ausgewertet werden. Mit grosser Wahrscheinlichkeit verläuft die Bildung des Dimers im Hochtemperaturbereich analog zum Tieftemperaturbereich gemäss dem Reaktionsmechanismus bestehend aus den drei Gleichungen Gl. 5-3, Gl. 5-4 und Gl. 5-5, wobei sich aber die dabei gebildeten Zwischenprodukte nicht in den spektralen Daten

erkennen lassen. Der stark negative Wert für die Aktivierungsentropie für k_{HT} zeigt deutlich, dass das Dimer über ein oder über mehrere Zwischenprodukte gebildet wird, welche sich aber in den spektralen Daten nicht erkennen lassen.

Die Analyse der Oxygenierungsreaktionen des $L^{N3}OH$ Systems gliederte sich in zwei Temperaturbereiche.

Möglicher Reaktionsmechanismus der Oxygenierung von $[(L^{N3}OH)Cu^I]^+$ im tiefsten Temperaturbereich um $-90^\circ C$ (Tiefemperatur-Modell):



Reaktionsmechanismus der Oxygenierung von $[(L^{N3}OH)Cu^I]^+$ im Temperaturbereich von $T = -38$ bis $+20^\circ C$ (Hochtemperatur-Modell):



Für den Hochtemperaturbereich von $T = -38$ bis $+20^\circ C$ konnte ein Reaktionsmodell gefunden werden, welches zu guten Anpassungen zwischen Modelldaten und Messdaten führte. Für die Bildung der Vorstufe des Dimeren konnten Geschwindigkeitskonstanten k_1 mit kleinen Standardabweichungen berechnet werden. Der stark negative Wert für die Aktivierungsentropie für k_1 zeigt deutlich, dass die Vorstufe über ein oder über mehrere Zwischenprodukte gebildet wird, welche sich aber in den spektralen Daten nicht erkennen lassen. Möglicherweise unterscheiden sich die Vorstufe und das eigentliche Dimer nur in ihrer Konformation. Die Geschwindigkeitskonstanten k_2 , welche die Umwandlung der Vorstufe des Dimeren in das eigentliche Dimer beschreiben, streuen stark.

Bei den Oxygenierungsreaktionen im Tieftemperaturbereich ($T = -90$ bis $-45^\circ C$) des $L^{N3}OH$ -Systems, wird gleichzeitig zum Dimer auch ein side-on Peroxo-Kupferkomplex in kleinsten Mengen ausgebildet, weshalb die beiden Bildungsreaktionen voneinander linear abhängig sind. Um die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Gl. 5-7 und Gl. 5-8 bestimmen zu können, bedarf es zusätzlicher Informationen. Leider führt der Einbezug der extrapolierten Werte für k_1 aus dem Hochtemperaturbereich zu keinen sinnvollen berechneten Spektren, sodass keine endgültigen quantitativen Aussagen bezüglich den k Werten des Reaktionsmodells aus Gl. 5-7 und Gl. 5-8 gemacht werden können. Möglicherweise ist der Reaktionsmechanismus noch komplizierter als in den Gl. 5-7 und Gl. 5-8 dargestellt.

6. Anhang

6.1 Curriculum Vitae

Name Benedikt Galliker

Anschrift Grebelackerstrasse 23
8057 Zürich

Geburtsdatum 25. Juli 1974

Heimatort Inwil (LU)

Telefon 01/350'08'64
079/450'15'64

Email pirat@gmx.ch



Schulbildung

- 1981 – 1987 Primarschule Hägendorf
- 1987 – 1989 Bezirksschule A Hägendorf
- 1989 – 1994 Kantonsschule Olten (Oberrealschule)
- 1994 – 1999 Chemiestudium Universität Basel
- 2000 – 2004 Doktorat Anorganische Chemie, Universität Basel bei Prof. A.D. Zuberbühler

Abschlüsse

- Maturitätszeugnis Typus C (28.1. 1994; Beste Matura des Jahrgangs)
- 1. Vordiplom in Chemie (16.10.1995; Notendurchschnitt: 5.4)
- 2. Vordiplom in Chemie (15.10.1996; Notendurchschnitt: 4.7)
- Diplom in Chemie (29.11.1999; Notendurchschnitt: 5.5)
- Doktorat in Chemie (26.8.2004; Notendurchschnitt: 5.33)

Weiterbildung

- First Certificate in English (Juni 1993)
- Wissenschaftlicher Mitarbeiter für Projektmanagement bei Prof. P.C. Hauser (1999-2000; Anorganisch-analytische Chemie, Universität Basel)

Diplomarbeit	<ul style="list-style-type: none"> • Organisch-analytische Chemie, Universität Basel bei Prof. M. Oehme (März bis Juni 1998, Note 6) "Gaschromatographie: Optimierung der Trennung von Toxaphen auf Tandemsäulen"
Doktorarbeit	<ul style="list-style-type: none"> • Bioanorganische Chemie, Universität Basel bei Prof. A. D. Zuberbühler (Oktober 2000 – August 2004, Note Arbeit: 5.25; Note Prüfung 5.5; Notendurchschnitt: 5.33) "Gaschromatographie: Optimierung der Trennung von Toxaphen auf Tandemsäulen"
Publikationen	<ul style="list-style-type: none"> • Baycan-Keller, R., Oehme, M., Galliker, B., <i>Organohalogen Compounds</i>, 1998, 35, 229-233. • Galliker, B., et al., <i>J. Inorg. Biochem.</i>, 2001, 86, 228-228. • Kappes, T., Galliker, B., Schwarz, M.A., Hauser, P.C., <i>Trac-Trends Anal. Chem.</i>, 2001, 20, 133-139. • Schwarz, M. A., Galliker, B., Fluri, K., Kappes, T., Hauser, P.C., <i>Analyst</i>, 2001, 126, 147-151. • Tanyanyiwa, J., Galliker, B., Schwarz, M.A., Hauser, P.C., <i>Analyst</i>, 2002, 127, 214-218. • Kamaraj, K., Kim, E., Galliker, B., Zakharov, L.N., Rheingold, A.L., Zuberbühler, A.D., Karlin, K.D., <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 2003, 125, 6028-6029.
Lehrtätigkeit	Oberassistent für Chemiestudent/innen, Pharmazeut/innen und Erdwissenschaftler/innen im 1. Semester und Chemiestudent/innen im 4. Semester (2000-2003)
Dozenten	Edwin C. Constable, Bernd Giese, Peter Hauser, Hanspeter Huber, Martin Jungen, Thomas Kaden, John P. Maier, Wolfgang Meier, Michael Oehme, Peter Schiess, Urs Sequin, Helmut Sigel, Angelo Vedani, Jakob Wirz, Wolf-Dietrich Woggon, Margareta Zehnder-Neuburger, Andreas Zuberbühler
Militärische Laufbahn	Soldat Panzerbrigade 4; Journalist und Videograf im Infoteam
Computerkenntnisse	Word, Excel, Powerpoint, Staroffice, Specfit (Kinetische Software), Chemdraw, Endnote, Maple, Matlab, LabView, Photoshop, Eagle (Schaltkreislaysystemprogramm), Dreamweaver, Fireworks, Pagemaker.
Hobbies	Lesen (insbesondere englische Bücher), diskutieren, kochen, gestalten, zeichnen, fotografieren, filmen, Computer, wandern, Sport allgemein.

6.2 Dank

Ein herzliches Dankeschön an...

Herrn *Prof. Dr. Andreas Zuberbühler*, meinen Doktorvater, für die grosse Unterstützung, die fruchtbaren Diskussionen und das Vertrauen in mich.

Herrn *Prof. Dr. Thomas Kaden*, für die freundliche Bereitschaft das Korreferat zu übernehmen.

Herrn *Prof. Dr. Kenneth Karlin* und seinen Mitarbeitern von der Johns Hopkins University in Baltimore für die Synthese der Kupferkomplexe und die zahlreichen nützlichen Informationen.

Frau *Susan Kaderli* für die grosse Hilfe und stetige Aufmunterung sowie drei Messserien.

Herrn *Dr. Bernhard Jung*, für seine hilfreichen Programme, welche die Auswertung stark erleichtert haben und welcher stets ein offenes Ohr für fachliche und private Diskussionen hatte.

meinen ehemaligen Assistentenkolleg/innen im 1. Semester- und 4. Semesterpraktikum: Frau *Dr. Maria Schwarz*, Herr *Dr. Sebastian Smidt*, Herr *Frederik Menges* und Frau *Eva Neumann*

Herrn *Dr. Christian Kempf*, Herrn *Dr. Claudio Schmid*, Herrn *Dr. Michael Raidt*, Herrn *Dr. Yves Zimmermann*, Herrn *Dr. Alexander Eisenwiener* und Herrn *Markus Hauri* für Spass, Sport und Spiel, Aufmunterung und viele interessante Gespräche.

Frau *Beatrice Erismann* vom Sekretariat

Frau *Liselotte Siegfried*, Herr *Dr. Patrick Wick* und alle ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppen *Zuberbühler* und *Kaden* für ihre stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung.

Herrn *Prof. Dr. Willem H. Koppenol*, von der ETH Zürich, für das Angebot einer Post-Doc Stelle.

Lieben Dank an...

meine Eltern *Karl* und *Anna Galliker-Broch*, welche es mir überhaupt ermöglicht haben, dass ich Chemie studieren konnte und mich während des Studiums und des Doktorsats sowohl mental als auch finanziell unterstützt haben und mir stets ein Rückhalt waren.

und

meine Partnerin *Nadine Annaheim*, welche mich während dem Verfassen dieser Arbeit liebevoll umsorgt hat und in einer turbulenten Zeit verständnisvoll mit mir zusammen manche Hürden gemeistert hat.

sowie

meine Freunde *Martin Kessler*, *Gergely Rigo* und meinen Bruder *Raphael Galliker*.